

**Untersuchungen zum chemischen  
Wasserrückhaltevermögen und zur  
Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter  
besonderer Berücksichtigung der Rolle von  
chemischen Additiven**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor – Ingenieurs

genehmigte

**DISSERTATION**

eingereicht von

Diplom-Ingenieur Dominik René Karl Stumm

aus Worms am Rhein

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	27.02.2007
Tag der mündlichen Prüfung:	04.06.2007

Darmstadt 2007

---

## Lebenslauf

### Persönliches

Name: Dominik René Karl Stumm

Geburtsdatum: 03.10.1975

Geburtsort: Worms

### Ausbildung

1982-1986 Grundschule in Worms

1986-1995 Rudi-Stephan-Gymnasium in Worms

09/1995 – 09/1996 Zivildienst

10/1996 – 09/2002 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt

10/1996 Abschluss des Diplom-Vorexamens

02/2002 – 09/2002 Diplomarbeit mit dem Thema:  
„Koordinationchemie stickstoffverbrückter  
Resorcinarencarceranden“ am Institut für Anorganischer Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

10/2002 – 12/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe  
und Durchführung der Promotionsarbeit. Thema:  
„Untersuchungen zum chemischen Wasserrückhaltevermögen  
und zur Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter besonderer  
Berücksichtigung der Rolle von chemischen Additiven“

Dominik Stumm

Worms, den 26.2.2007

Maximilianstr. 6

67547 Worms

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Dominik Stumm

Dominik Stumm

Worms, den 26.2.2007

Maximilianstr. 6

67547 Worms

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Dominik Stumm

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Oktober 2002 bis Dezember 2006 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. E. Gruber für die Themenstellung, die gewährten Freiräume und die fachliche und freundliche Unterstützung ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn F. Trietsch für die Anfertigung einiger Arbeiten im Rahmen dieser Arbeit und für seinen großen Beitrag zur angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Allen Kollegen für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre.

Herrn H.-J. Bosse für seine Unterstützung bei der Literaturrecherche.

Dem PMV-Laborpersonal für die Unterstützung bei diversen Papierprüfmethoden und der PMV-Werkstatt für Reparaturen aller Art.

Herrn Dr. W. Schempp und Herrn D. Nagel für die vielen wertvollen Ratschläge und die stete Gesprächsbereitschaft.

Meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums.

Diese Untersuchungen sind Teil des Forschungsvorhabens AIF- Nr. 13410 N und wurden aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen “Otto von Guericke“ e.V. (AIF) gefördert

## Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG .....	1
2	THEORETISCHER TEIL .....	8
2.1	Trocknung der Faserstoffe .....	8
2.1.1	Grundlagen der Trocknung .....	9
2.1.2	Trocknung von Papier .....	13
2.2	Faserstoffe .....	25
2.2.1	Aufbau und Struktur der Faserstoffe .....	26
2.2.1.1	<i>Komponenten der Faserstoffe</i> .....	26
2.2.1.2	<i>Struktur der Zellwand</i> .....	28
2.2.1.3	<i>Mahlung der Faserstoffe</i> .....	31
2.2.1.4	<i>Wasser in den Faserstoffen</i> .....	33
2.2.2	Charakterisierung der Faserstoffe .....	36
2.2.2.1	<i>Morphologie des Fasermaterials</i> .....	36
2.2.2.2	<i>Spezifische Oberfläche</i> .....	39
2.2.2.3	<i>Gesamtporenvolumen</i> .....	44
2.2.2.4	<i>Carboxylgruppengehalt</i> .....	46
3	ERGEBNISSE UND INTERPRETATION .....	48
3.1	Vorgehensweise bei den eigenen Untersuchungen .....	48
3.2	Die Faserstoffe .....	49
3.2.1	Wirkung der Mahlung bzw. des Aufschlages auf die Fasermaterialien ....	49
3.2.2	Charakterisierung der Faserstoffe .....	50
3.2.2.1	<i>Fraktionierung der Faserstoffe</i> .....	50
3.2.2.2	<i>Fasermorphologie</i> .....	52
3.2.2.3	<i>Spezifische Oberfläche</i> .....	56
3.2.2.4	<i>Gesamtporenvolumen</i> .....	58
3.2.2.5	<i>Gehalt an sauren Gruppen</i> .....	60
3.3	Labormethode zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens .....	61
3.4	Trocknungsverhalten der Faserstoffe .....	65
3.5	Einfluss der Füllstoffe auf das Trocknungsverhalten .....	80
3.5.1	Gemahlenes Calciumcarbonat .....	80
3.5.2	Kaolin .....	88
3.5.3	Infrarotaktiver Füllstoff .....	95
3.5.4	Zusammenfassung der Füllstoffeinflüsse .....	99
3.6	Einfluss von chemischen Additiven auf das Trocknungsverhalten .....	108
3.6.1	Fixiermittel .....	109
3.6.2	Retentionsmittel .....	115
3.6.3	Funktionschemikalien .....	126
3.6.4	Zusammenfassung der Additiveinflüsse .....	132
3.7	Diskussion der Ergebnisse .....	137

---

4	EXPERIMENTELLER TEIL .....	142
4.1	Materialien .....	142
4.1.1	Faserstoffe.....	142
4.1.2	Füllstoff.....	142
4.1.3	Additive .....	143
4.2	Methoden .....	145
4.2.1	Vorbereitung der Materialien.....	145
4.2.1.1	<i>Faserstoffe</i> .....	145
4.2.1.2	<i>Füllstoffsuspension</i> .....	145
4.2.1.3	<i>Additive</i> .....	145
4.2.2	Bestimmung des Mahlgrades.....	146
4.2.3	Faserstoff-Fraktionierung .....	147
4.2.4	Bestimmung der Faserlängenverteilung .....	148
4.2.5	Bestimmung der Permeabilität.....	148
4.2.6	Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens .....	150
4.2.7	Kolorimetrische Bestimmung der sauren Gruppen .....	151
4.2.8	Bestimmung der wirksamen Ladung durch Polyelektrolyt-Titration .....	152
4.2.9	Bestimmung des Zetapotenzials .....	153
4.2.10	Herstellung der Prüfblätter.....	154
4.2.11	Bestimmung der Füllstoffretention .....	155
4.2.12	Papiertechnische Untersuchungen .....	155
4.2.12.1	<i>Klimatisierung der Blätter</i> .....	155
4.2.12.2	<i>Bestimmung der flächenbezogenen Masse</i> .....	155
4.2.12.3	<i>Bestimmung der Dicke und der Rohdichte</i> .....	156
4.2.12.4	<i>Bestimmung der Formation</i> .....	156
4.2.12.5	<i>Bestimmung der Luftdurchlässigkeit</i> .....	157
4.2.13	Trocknung der Papierproben .....	157
4.2.14	Bestimmung der Porosität.....	158
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	160
6	LITERATUR.....	164

---

## Abkürzungsverzeichnis

BuSi:	Buchensulfitzellstoff
CMC:	Kritische Feuchtekonzentration (critical moisture concentration)
DSC:	Differentialkalorimetrie
ECF:	Elementar chlorfreie (Bleiche)
FiSa:	Fichtensulfatzellstoff
GCC:	Gemahlenes Calciumcarbonat
Lutro:	Lufttrocken
NaPES:	Natriumpolyethylensulfonat
NMR:	Magnetische Kernresonanz
Otro:	Ofentrocken
P <sub>HC</sub> :	Peroxidbleiche bei hoher Stoffkonsistenz
P <sub>MC</sub> :	Peroxidbleiche bei mittlerer Stoffkonsistenz
PAM:	Polyacrylamid
PDADMAC:	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEI:	Polyethylenimin
PVAm:	Polyvinylamin
SR:	Schopper-Riegler
TCF:	Total elementar chlorfreie (Bleiche)
TMP:	Thermomechanisch hergestellter Holzstoff
WRV:	Wasserrückhaltevermögen



## 1 Einleitung

Bei der Produktion von Papier wird durch einen speziellen kontinuierlichen Filtrationsprozess aus einer verdünnten Suspension von kurzen Zellstofffasern und kleinen Partikeln zunächst ein Vlies mit einem hohen Wassergehalt geformt. Dieses wird anschließend durch Pressen und Trocknen verfestigt. Sowohl Energie- als auch Zeitaufwand für die Trocknung machen diese zu einem Schlüsselprozess.

Cellulose in Form von Zellstoff ist der wichtigste industriell genutzte nachwachsende Rohstoff. Der größte Teil der Zellstoffproduktion wird für die Herstellung von Papier eingesetzt. Die Zellstofffasern sind für diesen Einsatzzweck aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, nahezu ideal. Weniger günstig ist ihre negative Oberflächenladung, die die Anlagerung negativ geladener Füllstoffe erschwert. Des Weiteren wäre auch eine etwas geringere Hydrophilie der Faser für die Papierherstellung wünschenswert.

Der Zellstoff wird aus Pflanzenstützgeweben, vor allem aus Holz und Einjahrespflanzen, unter Entfernung von Lignin durch einen chemischen Aufschluss gewonnen. In einer oder mehreren Bleichstufen wird das verbleibende Lignin aus dem Zellstoff entweder entfernt oder weitgehend entfärbt.<sup>[1]</sup>

Die großtechnische Papierherstellung erfolgt auf Papiermaschinen, die zu den größten Industriemaschinen überhaupt gehören.<sup>[2]</sup> In Abbildung 1.1 ist der Herstellungsprozess von der Rohstoffaufbereitung bis zum fertigen Papier dargestellt.

Bevor man Papier auf einer Papiermaschine herstellen kann, wird in der Stoffaufbereitung die Papiersuspension vorbereitet. Sie beinhaltet, abhängig von den zu produzierenden Papiersorten, die folgenden Arbeitsschritte:

- Dispergierung der Faserstoffe in Wasser („Auflösung“)
- Reinigung der Faserstoffe; insbesondere werden bei Altpapier Fremdstoffe und Druckfarben entfernt
- Mahlung der Faserstoffe
- Aufbereitung der Füllstoffe und Additive

Im Konstantteil, der Verbindung zwischen der Stoffaufbereitung und der Papiermaschine, werden die Faserstoff- und die Füllstoffsuspension in der Maschinenbütte vermisch und mit diversen Additiven versetzt. Außerdem wird die Suspension mit Wasser verdünnt.

Die „Stoffdichte“, d.h. der Feststoffgehalt in Gramm pro Liter der Suspension, wird von 3 bis 5 g/l auf 0,2 bis 1,5 g/l, in besonderen Fällen bis zu 0,02 g/l, verdünnt.

Die Verdünnung der Suspension erleichtert die Entfernung von groben Teilchen. Zur Vereinheitlichung der Suspension wird im Konstantteil häufig noch eine Nachmahlung durchgeführt.

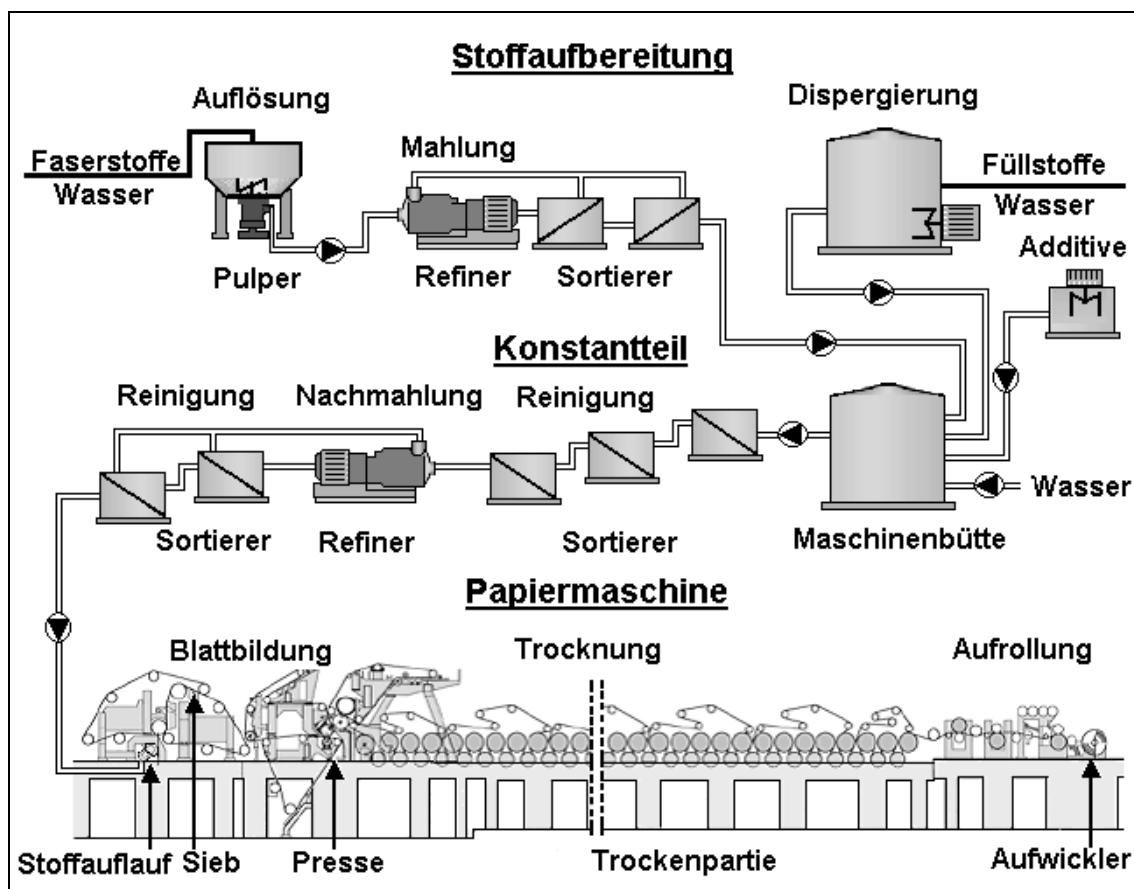


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schema der Papierherstellung

Vom Konstantteil wird die formulierte Suspension („Papierstoff“) zur Papiermaschine gepumpt. Am Anfang der Papiermaschine befindet sich der Stoffauflauf, der den Papierstoff dem Sieb in einer vorgegebenen Menge zuführt. Der Faserbrei mit ca. 99 % Wasser wird gleichmäßig auf ein feines Endlossieb aufgebracht. In der Siebpartie läuft ein Großteil des Wassers, gefördert durch Sauglemente, durch das Sieb ab und es bildet sich eine Papierbahn (Blattbildung) mit ca. 20 % Trockenmasse. Die nasse

Papierbahn wird vom Sieb auf Filzbänder überführt und durch die Pressenpartie geleitet. Durch Walzen- oder Schuhpressen wird, mit möglichst hohen Druckkräften und unter Berücksichtigung der Papierqualität, der Trockengehalt der Papierbahn auf 35 bis 55 % gesteigert. Nach dieser mechanischen Entwässerung beginnt der längste Teil der Papiermaschine, die Trockenpartie.

In der Trockenpartie erfolgt die weitere Entfernung des Wassers durch Wärmeeintrag. Auf bis zu 100°C heißen, dampfbeheizten Trockenzylindern und Vakuumsaugwalzen wird der Papierbahn der Rest der Feuchtigkeit weitgehend entzogen. In einem sehr modernen, noch wenig verbreiteten Trocknungsverfahren wird die Papierbahn zwischen einem dampfbeheizten und einem durch ein Sieb auf Distanz gehaltenen, wassergekühlten Stahlband, an dem der Dampf kondensiert, getrocknet (Condebelt-Verfahren).

Nach der Trocknung verbleiben zwischen 4 und 9 % Wasser in der Papierbahn. Es können sich weitere Veredelungsschritte, wie Oberflächenleimung mit Nachtrocknung, Kalandrieren (Glättung) oder Beschichten (Streichen), anschließen, bevor das fertige Papier aufgerollt wird.<sup>[3]</sup>

In Abbildung 1.2 ist die Entwässerung des Papierstoffes auf der Papiermaschine mit einer Produktionsgeschwindigkeit von etwa 1000 Meter pro Minute dargestellt. Es ist die Entfernung des Wasser entlang der Maschine wiedergegeben und darunter die prozentuale Zusammensetzung des Papierstoffes, wobei die Tortengröße die Mengenverhältnisse abhängig von der Zeit widerspiegelt.

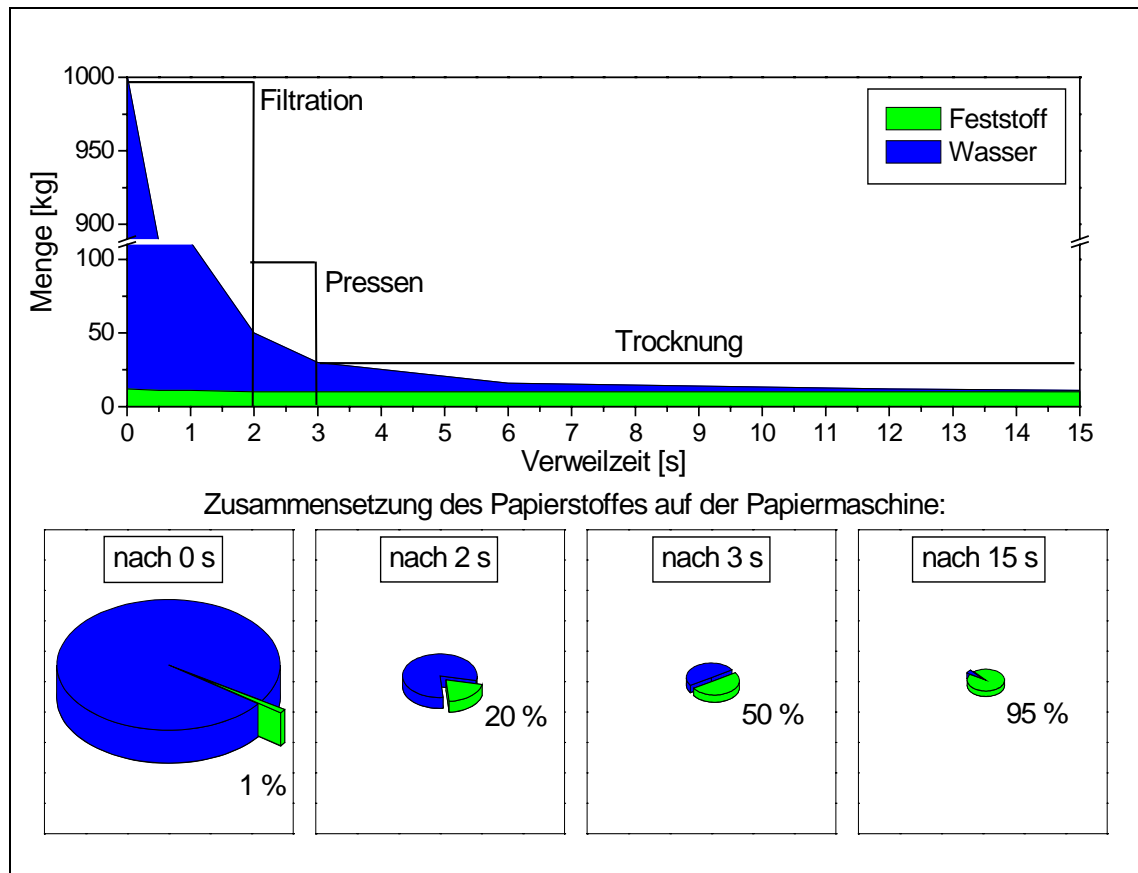


Abbildung 1.2: Die Entwässerung des Papierstoffes auf der Papiermaschine

Die Trocknung stellt einen Schlüsselprozess der Papierherstellung dar. Bei der Trocknung der gequollenen Fasern bilden sich an den Faserkreuzungspunkten interfibrilläre Wasserstoffbrücken aus, die maßgeblich für die mechanischen Festigkeiten des trockenen Papiers verantwortlich sind.

Die Papierproduktion, insbesondere die Trocknung, ist investitions- und energieintensiv.<sup>[4]</sup> Für die Auslegung einer Trockenpartie sind als Leitlinien folgende Punkte vorgegeben:

- Einsatz einer möglichst geringen Anzahl von in Trockengruppen zusammengefassten Trockenzyklindern aufgrund der Investitionskosten und des Platzbedarfs
- Maximale Verdampfungskapazität pro Trockengruppe für alle auf der Maschine produzierten Papiersorten

Für die Trocknung von Tissue, Papier und Karton werden hauptsächlich Kontakt Trocknungsverfahren (ca. 95 %) mit dampfbeheizten Zylindern verwendet. Diese Art der Trocknung ist in Bezug auf ihre Energieausnutzung kostengünstig. Nachteilig sind aber der hohe Platzbedarf und die geringe spezifische Verdampfungsrate. Sie liegt bei etwa 20 Kilogramm Wasser pro Stunde und Quadratmeter Heizkontaktfläche, für die zwischen 2,8 und 4,0 Megajoule Energie pro Kilogramm Wasser verbraucht werden.<sup>[5]</sup> Berührungslose Trocknungsverfahren, wie z.B. die Infrarot-trocknung, finden bei der Oberflächen- und Strichtrocknung sowie bei der Egalisierung von Feuchtequerprofilen der Papiere ihren Einsatz. Neuere Entwicklungen, wie die Impingement- oder die Impulstrocknung, die hohe spezifische Verdampfungsraten erreichen, finden erst langsam Eingang in den Markt. Bei der Impingementtrocknung (Pralltrocknung) wird zusätzlich zu Trockenzyklindern mit heißer Luft oder Dampf getrocknet.<sup>[6]</sup> Durch das Anströmen der Papierbahn mit heißer Luft können Verdampfungsraten von 50 bis 120 Kilogramm Wasser pro Stunde und Quadratmeter Heizkontaktfläche erreicht werden. Die Impulstrocknung kombiniert Elemente des Pressens und der Kontakt Trocknung.<sup>[7]</sup> Die feuchte Papierbahn wird durch einen beheizten Walzenspalt (150 bis 500 °C) für bis zu 100 Millisekunden mit 0,3 bis 7 Megapascal gepresst. Durch den Druck und die hohe Oberflächentemperatur wird viel Energie in das Papier eingebracht. Verlässt die Bahn den Pressenspalt, verdampft das Wasser schlagartig und reißt flüssiges Wasser mit. Diese Art der Trocknung ist zwar zwischen 100 und 1000-mal effektiver als die herkömmliche Zylindertrocknung, aber die Papierqualität leidet durch diese Dampfexplosionen.

In Tabelle 1.1 ist der typische Verbrauch von elektrischer Energie und Dampf für verschiedene Papiersorten zusammengestellt. Der größte Teil des Dampfes wird in der Trockenpartie eingesetzt. Die elektrische Energie wird für den Betrieb der Pumpen, Antriebe und anderer Verbraucher benötigt.

*Tabelle 1.1: Geschätzter Energieverbrauch einiger Papiersorten<sup>[4]</sup>*

<b>Papiersorte</b>	<b>Dampf [kWh/t Papier]</b>	<b>Elektrizität [kWh/t Papier]</b>	<b>Anteil Dampf [%]</b>
Zeitungsdruck	1500	630	70
Holzhaltige, ungestrichene	1528	680	69
Holzhaltige, gestrichene	1417	820	63
Holzfreie, ungestrichene	2000	670	75
Holzfreie, gestrichene	2139	900	70
Hygienepapiere (Tissue)*	1056	1050	50

\* Der zusätzliche Gasverbrauch für die Trocknung bei der Tissue-Herstellung ist nicht berücksichtigt, der 800 bis 1400 kWh/t Papier beträgt

Mit der Steigerung der Produktivität einer Papiermaschine durch Umbauten in der Sieb- oder Pressenpartie wird häufig die Trockenpartie zu einem Engpass. Zur Beseitigung dieser Limitierung muss diese überarbeitet werden. Hierzu ist es notwendig, aufwändige maschinenbauliche Veränderungen vorzunehmen, z.B. durch die Installation weiterer Trockengruppen - soweit noch Platz verfügbar ist - oder durch den Austausch einer herkömmlichen Trockengruppe durch eine neuartige Impingement- oder Impulstrockengruppe.

In dieser Arbeit soll das Potenzial einer Verbesserung der Trocknungsfähigkeit der Papierbahn durch intelligente Stoffaufbereitung und Chemikalieneinsatz untersucht werden.

Wie in Tabelle 1.1 zusammengestellt, werden 1500 bis 2000 Kilowattstunden Prozessdampf pro Tonne Papier für die Verdampfung des nach der Presse in der Papierbahn verbleibenden Wassers eingesetzt. Um eine äquivalente Menge freien Wassers zu verdampfen, würden aber bereits 250 bis 350 Kilowattstunden ausreichen. Der große Energiemehraufwand verteilt sich auf maschinenbauliche (externe) und stoffliche (interne) Anteile. Die maschinenbaulichen Anteile beinhalten die zusätzliche eingesetzte Energie, um eine schnelle Wärmeübertragung zwischen den Trocken-

zylindern und der Papierbahn zu gewährleisten. Außerdem geht ein weiterer Teil der Energie durch Wärmeabstrahlung an heißen Maschinenteilen verloren.

Zu dem stofflich bedingten Mehraufwand an Energie wird für die Entfernung des Wassers benötigt, das entweder in Hohlräumen eingeschlossen oder an die Cellulose und andere hydrophile Komponenten gebunden ist. Die Menge des gebundenen Wassers beträgt ca. 20 bis 30 % bezogen auf das Fasertrockengewicht. Durch eine Optimierung des Rohstoffeinsatzes und der Rohstoffaufbereitung sowie der eingesetzten Additive könnte der Teil dieses Wassers reduziert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, sind die wichtigen stofflichen und additivbezogenen Faktoren bei der Endtrocknung zu betrachten.

Bei den stofflichen Einflussgrößen auf die Trocknung ist die Rolle der Mahlung der Faserstoffe zu beleuchten, da durch sie die Zugänglichkeit des Hohlraumsystems erhöht sowie die benetzbare Teilchenoberfläche durch Fibrillierung der Faserwand und durch die Erzeugung von Feinstoff vergrößert wird. Dies verbessert die Quellbarkeit des Faserstoffs und erhöht dessen Wasserrückhaltevermögen.

Die strukturellen Parameter des Faserstoffs und des sich bildenden Faservlieses sind primär von den eingesetzten polymeren Additiven abhängig. Hierbei sind zum einen das Wasserbindevermögen der Polymere an sich und zum anderen die strukturgebenden Wechselwirkungen zwischen ihnen und den Faser- und Füllstoffen zu betrachten. So wird im Verschluss der Poren durch polymere Additive und in der Struktur der Flocken - insbesondere deren Dichte - ein wichtiger Faktor beim Trocknungsverhalten vermutet.

Bisherige Untersuchungen von Additiven und Additivkombinationen konzentrierten sich auf die Nasspartie, wobei auch der Einfluss auf das Entwässerungsverhalten ausführlich studiert wurde. Die mit ihrem Einsatz verbundenen Konsequenzen für das Verhalten beim Abpressen und beim Trocknen wurden bisher kaum untersucht. Über den Einfluss dieser stoffseitigen Faktoren auf das Trocknungsverhalten liegen nur sehr wenige Informationen vor, weil bisher das Interesse fast ausschließlich den rein physikalischen Vorgängen und den darauf aufbauenden maschinentechnischen Lösungen der Trocknung galt.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollten dazu beitragen, den Papierstoff so vorbereiten und formulieren zu können, dass er nicht nur gut mechanisch entwässerbar, sondern auch schnell und energieeffizient zu trocknen ist.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Trocknung der Faserstoffe

Unter Trocknung versteht man allgemein die Entfernung von Flüssigkeit vorzugsweise von Wasser, aus einem Gut durch Verdunstung oder Verdampfen. Die notwendige Wärme wird entweder von außen dem Gut zugeführt oder in ihm erzeugt bzw. gespeicherte Wärme zur Trocknung genutzt. Da die thermische Trocknung mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist und diese Energie nur mit hohem apparativem Aufwand teilweise zurückzugewinnen ist, wird der Trocknung häufig eine mechanische Entwässerung vorgeschaltet. Im Fall der Papierproduktion handelt es sich bei dem Trockengut um Zellstoff, Papier oder Strich und bei der Flüssigkeit hauptsächlich um Wasser.<sup>[8, 9]</sup>

Der Trocknungsvorgang kann in zwei Abschnitte eingeteilt werden: die Umwandlung der Feuchtigkeit in Dampf und daran anschließend die Abführung des Dampfes aus dem Trockengut. In Abbildung 2.1 sind die möglichen Trocknungsmethoden aufgeführt.

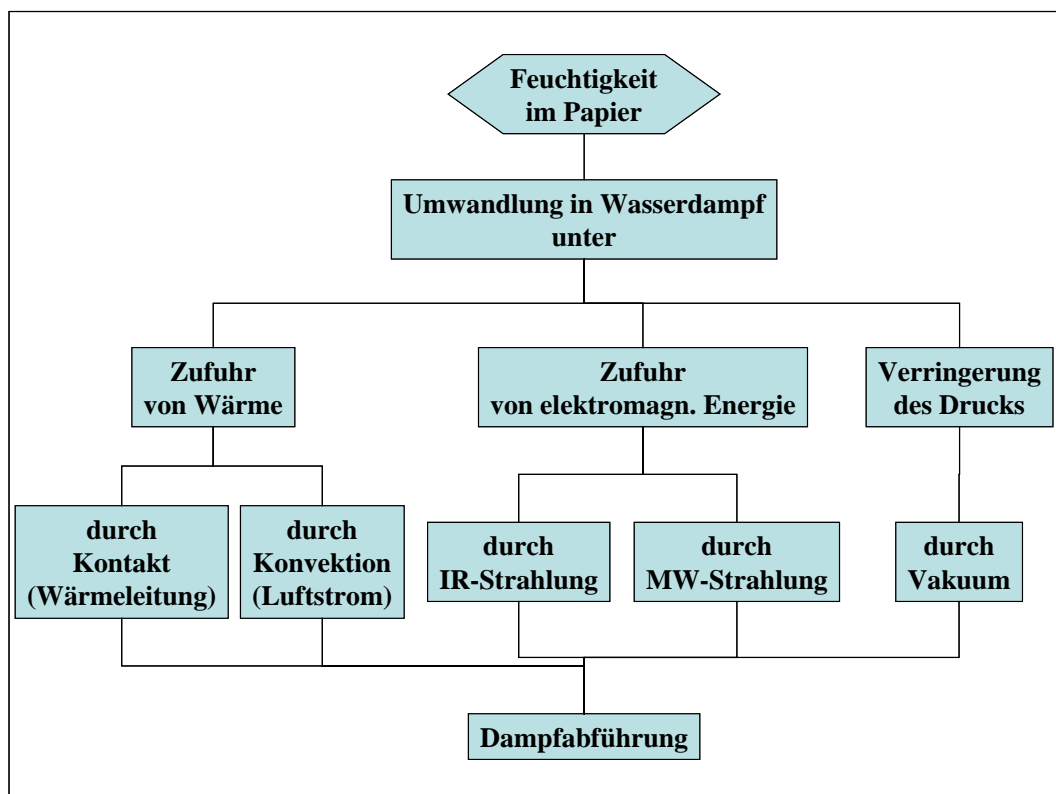


Abbildung 2.1: Übersicht über die Trocknungsmethoden für Papier

Die Energiezufuhr in Form von Wärmeenergie wird bei der Papierherstellung hauptsächlich eingesetzt. Die Wärme wird durch Wärmeleitung, durch eine so genannte



Kontakt Trocknung, über mit Dampf beheizte Zylinder in die Papierbahn eingebracht. 85 bis 90 % der in der Produktion eingesetzten Trockner arbeiten nach diesem Prinzip. Bei der Konvektionstrocknung, wie z.B. mit Trockenhauben oder Schwebetrocknern, wird die Energie über den Luftstrom zugeführt und gleichzeitig der Dampf abtransportiert. Diese Art der Trocknung wird bei Hygiene-Papierproduktion und bei der Strichtrocknung verwendet. In beiden Fällen erfolgt der Wärmeeintrag von der Oberfläche her. Neben der Konvektion werden für die Oberflächenveredelung auch berührungslose Verfahren benutzt, die elektromagnetische Energie in das Trockengut einbringen. Sie wird in Form von Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung zugeführt. In seltenen Fällen wird auch Schallenergie eingesetzt. Diese selektive Art der Trocknung findet Anwendung bei der Egalisierung des Feuchtigkeitsprofils einer Papierbahn. Die Vakuumtrocknung wird in der Produktion nicht separat eingesetzt. In modernen Trockenpartien werden dampfbeheizte Zylinder mit Vakuumsaugzylindern kombiniert, um den Wasserdampf herauszusaugen.

### 2.1.1 Grundlagen der Trocknung

Die grundlegende Thermodynamik von freiem und sorbiertem Wasser soll als Basis für die Untersuchungen des Trocknungsverhaltens von Papier beschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen Temperatur, Entropie und freier Energie lässt sich mit Gleichung 2.1 formulieren.

*Gleichung 2.1: Zusammenhang zwischen Enthalpie, freier Energie und Entropie*

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

mit:

$\Delta H$ : Enthalpieänderung bei der Trocknung [kJ/kg]

$\Delta G$ : Änderung der freien Energie [kJ/kg]

$T$ : Temperatur [K]

$\Delta S$ : Entropieänderung [kJ/kg·K]

Die Enthalpie  $\Delta H$  kann als die Veränderung des gesamten Wärmegehalts eines Systems definiert werden. Sie beinhaltet z.B. die isobar gespeicherte Wärme, die mit dem Produkt aus der Temperatur und der spezifischen Wärmekapazität beschrieben wird, die spezifische Schmelz- und Verdampfungswärme sowie die Sorptionswärme. Die freie

Energie ist die Differenz aus der Enthalpie und der nicht direkt nutzbare Energie, die sich in der Entropie des Systems befindet.

Betrachtet man die notwendige Wärme für die Verdampfung von freiem Wasser und von Wasser in einem Papiervlies, ist zusätzliche Wärme für die Desorption des im Trockengut gebundenen Wassers aufzuwenden. Die einzelnen Enthalpiebeiträge sind in Gleichung 2.2 zusammengestellt und in Abbildung 2.2 ausgehend von 20°C dargestellt.

*Gleichung 2.2: Zusammensetzung der Enthalpie zur Trocknung von Papier*

$$\Delta H = m \cdot \Delta H_B + m \cdot \Delta H_V + m \cdot \Delta H_S$$

mit:

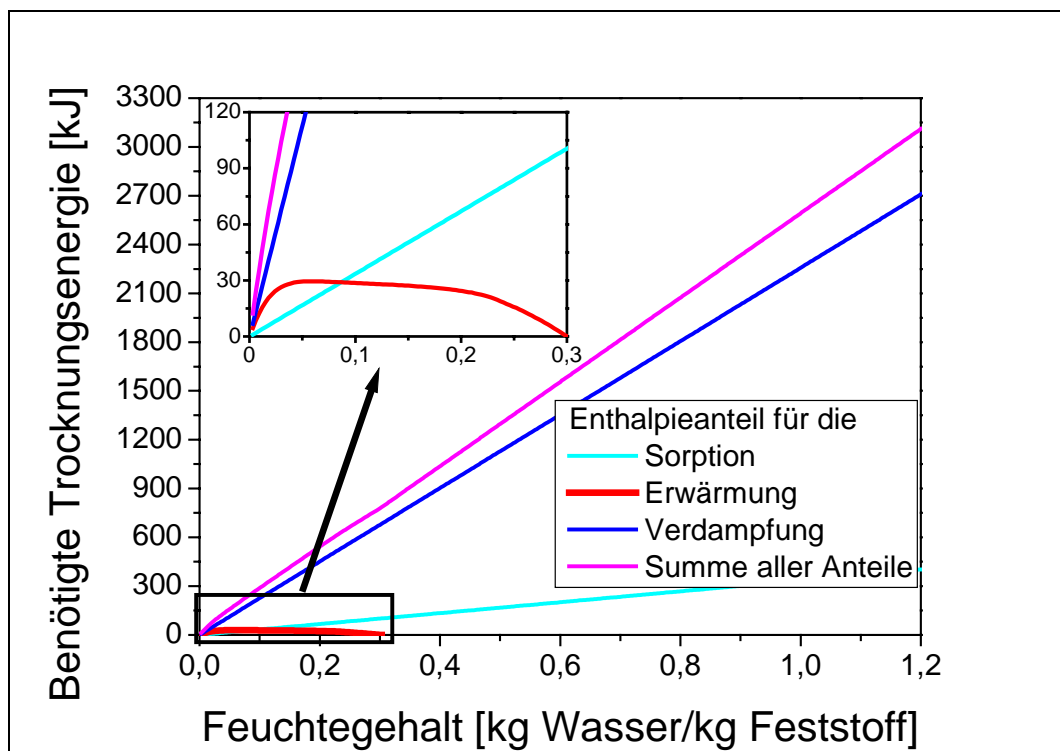
$m$ : Menge an Wasser [kg]

$\Delta H$ : Gesamtenthalpie der Trocknung [kJ]

$\Delta H_B$ : Enthalpie zur Erwärmung auf Siedetemperatur [kJ/kg]

$\Delta H_V$ : Verdampfungsenthalpie [kJ/kg]

$\Delta H_S$ : Sorptionsenthalpie [kJ/kg]



*Abbildung 2.2: Benötigte Energiemenge zur Trocknung von Papier*

Um den Mehrbedarf an Energie für Trocknung durch die Sorptionsenthalpie zu verdeutlichen, ist die spezifische Verdampfungsenthalpie in Abbildung 2.3 dargestellt.

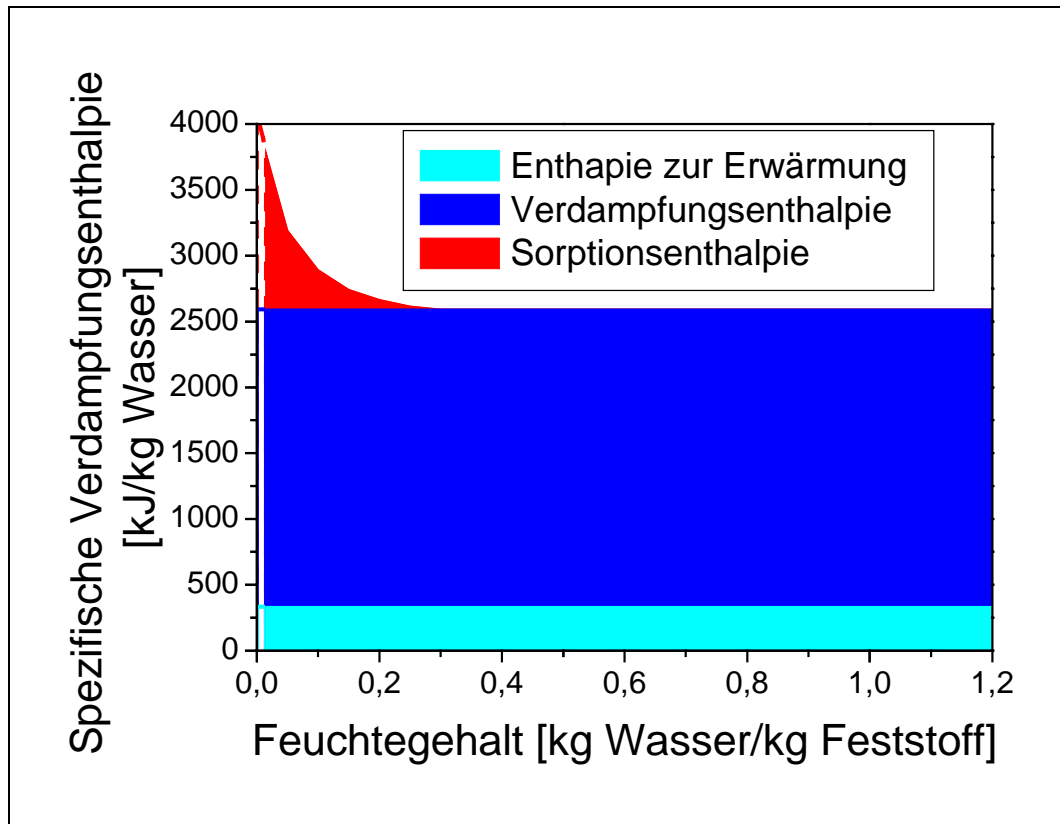


Abbildung 2.3: Zusammensetzung der spezifischen Verdampfungsenthalpie bei der Trocknung von Papier

Die Adsorption an die Faseroberfläche führt zu einem höheren molekularen Ordnungsgrad des Wassers im Vergleich zu flüssigem Wasser. Die Steigerung des Ordnungsgrads ist vergleichbar mit der Umwandlung zu Eis. In Abbildung 2.15 ist diese Strukturierung dargestellt.

Die Sorptionsenthalpie wird bei der Adsorption von Wasser an cellulosischen Materialien unter Bildung von Wasserstoffbrücken frei. Nachdem die an der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen der Cellulose mit Wasser abgesättigt sind, wird mit weiteren Wassermolekülen ein Teil der gespannten Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Cellulosemolekülen gelöst. Es wird weitere Oberfläche zugänglich. Mit der Öffnung der gesamten potentiellen Celluloseoberfläche nimmt die freiwerdende Sorptionsenergie ab.

Die maximale Sorptionsenthalpie wird bei einem Feuchtegehalt von annähernd 0 % bezogen auf das trockene Fasermaterial frei und bei ca. 20 % ist die gesamte durch

Quellung zugängliche Oberfläche benetzt, so dass keine weitere Sorptionswärme freigesetzt wird.

In Tabelle 2.1 sind einige in der Literatur veröffentlichte Werte für die Sorptionswärme von cellulosischen Faserstoffen zusammengestellt.

*Tabelle 2.1: Sorptionsenthalpien für Wasser an verschiedenen Fasermaterialien*

Fasermaterial	Sorptionsenthalpie	Temperatur	Referenz
Holz	1260 kJ/kg	Raumtemperatur	[10]
Baumwolle	1167 – 1218 kJ/kg	25°C	[11]
Viskose	962 – 1004 kJ/kg	Nicht angegeben	[12]
Cellulose	1110 kJ/kg	30°C	[13]
Zeitungspapier	1298 kJ/kg	20°C	[14]
Zeitungspapier	450 kJ/kg	100°C	[14]
Holzstoff	1950 kJ/kg	20°C	[15]
Holzstoff	650 kJ/kg	100°C	[15]
Kiefersulfatzellstoff	2150 kJ/kg	20°C	[15]
Kiefersulfatzellstoff	750 kJ/kg	100°C	[15]

Die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsenthalpie lässt sich vereinfacht mit der spezifischen Wärmekapazität des sorbierten Wassers erklären. Eine ähnliche Vorgehensweise ist bei der Berechnung von Verdampfungsenthalpien unterhalb des Siedepunktes anwendbar.

Paltakari berechnete bei seinen Untersuchungen Werte zwischen 10 und 17 kJ/(kg·K) für die Wärmekapazität abhängig vom Berechnungsmodell.<sup>[15]</sup> Er wies aber darauf hin, dass die Art und Größe der ermittelten Werte nicht eindeutig der spezifischen Sorptionsenthalpie zugeordnet werden können, und rät selbst von ihrer Anwendung für thermodynamische Berechnungen ab.

### 2.1.2 Trocknung von Papier

Trocknet man hygroskopische Materialien wie Papier, lässt sich der in Abbildung 2.4 dargestellte Geschwindigkeitsverlauf beobachten. Man unterscheidet vier Phasen der Trocknung:

- Aufheizphase: Das nasse Papier wird bis zur Siedetemperatur erwärmt, wobei der Energiebedarf durch die spezifische Wärme des nassen Papiers bestimmt wird.
- Trocknungsphase 1: In der Verdampfungsphase wird das freie Wasser bei konstanter Temperatur verdampft. Die in das Papier eingebrachte Energie steht im Gleichgewicht mit der Energie, die für die Verdampfung benötigt wird. Das Wasser kann an der Oberfläche und im Inneren des Vlieses verdampfen, wobei der Diffusionswiderstand an der Oberfläche vernachlässigbar ist. Der Transport des Wassers aus dem Inneren des Gefüges ist ausreichend schnell, so dass immer Oberflächenwasser verdampft werden kann.
- Trocknungsphase 2: Die Oberfläche des Papiers trocknet, da das im Porensystem der Faserstoffe und in Teilchenclustern eingeschlossene Wasser zu langsam an die Oberfläche diffundiert. Die thermische Leitfähigkeit des Papiervlieses nimmt ab und die Trocknungsrate fällt bis zu dem Punkt, an dem das gesamte immobilisierte Wasser verdampft ist. Gleichzeitig steigt die Temperatur der Papierprobe.
- Trocknungsphase 3: Das an die Cellulose und an Polymere gebundene Wasser wird entfernt. Die Trocknungsgeschwindigkeit verringert sich weiter.

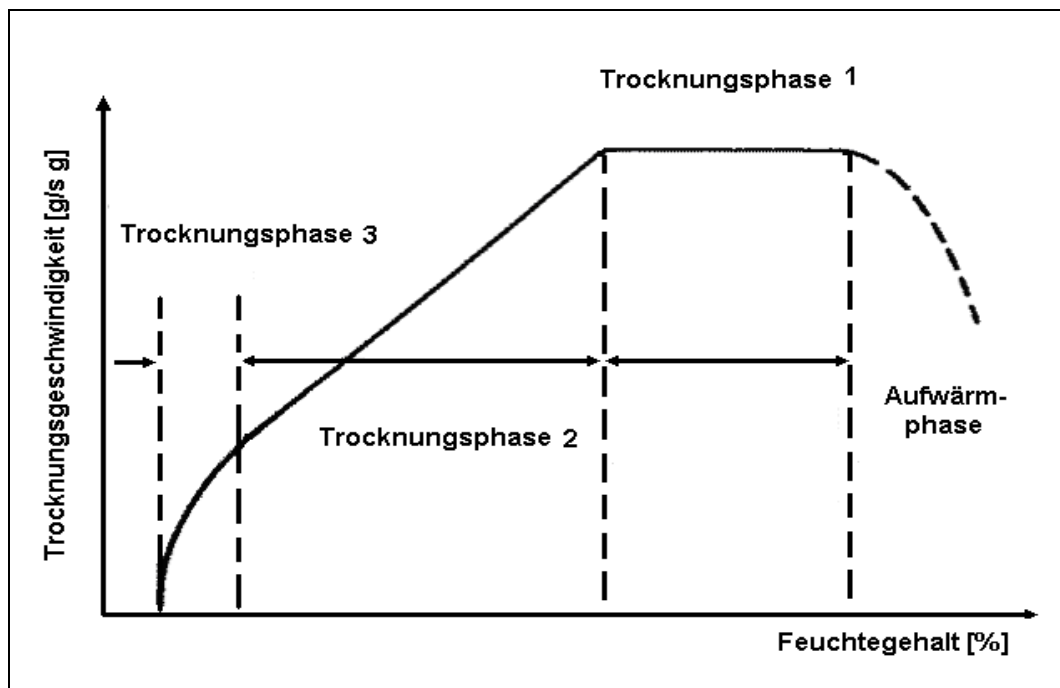


Abbildung 2.4: Trocknungskurve von hygroskopischen Materialien

Der Übergang von Phase 1 zu Phase 2 wird als 1. kritischer Feuchtegehalt (critical moisture content, CMC) oder auch als Fasersättigungspunkt bezeichnet. Die Lage der kritischen Feuchtegehalte kann im Labor mit Hilfe einer Heizplattenapparatur bestimmt werden. Nach Untersuchungen von Götsching ist die Lage des kritischen Punktes mit dem Wasserrückhaltevermögen korrelierbar.<sup>[16]</sup> Der Übergang von der 2. zur 3. Phase, der 2. kritischer Punkt genannt wird, ist häufig nicht so gut zu erkennen. Er lässt sich aber gut durch kalorimetrische oder spektroskopische Methoden bestimmen.<sup>[17]</sup> Die Menge des immobilisierten und gebundenen Wassers hängt neben maschinentechnischen auch von Parametern struktureller (Vliesdicke, Porosität, Flockenstruktur, Formation) und stofflicher Art (Oberfläche, Wasserrückhalte- und Wasserbindevermögen) ab. Die Entfernung dieser Wassermenge ist nicht nur zeitlich verzögert, sondern auch mit einem zusätzlichen Energiebedarf verbunden, der üblicherweise pauschal durch die Sorptionswärme beschrieben wird.

Der 2.kritische Feuchtepunkt beschreibt die Menge Wasser, die an den Fasern gebunden ist. In der Literatur wird dieses Wasser auch als Hydratwasser, Quellwasser, Kapillarwasser oder „nicht lösendes Wasser“ bezeichnet. Dieses Wasser unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften teilweise deutlich von freiem Wasser. Es besitzt eine höhere Dichte und einen niedrigeren Dampfdruck, so dass mehr Energie zur Verdampfung benötigt wird. Durch die zu der Faseroberfläche ausgebildeten Wasser-

stoffbrücken gefriert es erst unter  $-4^{\circ}\text{C}$ . Die besondere chemische Umgebung der gebundenen Wassermoleküle lässt sich mit spektroskopischen Methoden, wie der Kernresonanz- oder Mikrowellenspektroskopie, darstellen. Diese Unterschiede machen sich eine Vielzahl von Bestimmungsmethoden zu Nutze, die in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Tabelle 2.2: *Methoden zur Bestimmung von gebundenem Wasser*

Methodische Grundlage	Zustand des Faserstoffs bei der Prüfung	Referenz
<b><i>Methoden in Lösung mit Salzen bzw. Sondenmolekülen</i></b>		
Solute Exclusion	Fasersuspension	[18]
Non-solvent Water	Fasersuspension	[19-23]
<b><i>Spektroskopische Methoden</i></b>		
Kernresonanz	Feuchte Faserstoffe	[17, 24-27]
Mikrowelle	Feuchte Faserstoffe	[28]
<b><i>Thermische Methoden</i></b>		
Non-freezing water	Feuchte Faserstoffe	[29, 30]
Sorptionsisotherme Sorptionswärme	Feuchte Faserstoffe Trockene Faserstoffe	[10, 12, 31]
Trocknungsverfahren: Kontaktrocknung Konvektionstrocknung Strahlungstrocknung	Feuchte Faserstoffe Feuchte Papiere	[15, 32-41]

Der Faserstoff wird bei den Methoden in einer Lösung mit definierter Salz- oder Dextrankonzentration eingeweicht, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Da sich in dem gebundenen Wasser kein Salz bzw. Dextran lösen kann, nimmt die Konzentration der gelösten Stoffe in der Lösung zu. Aus der Konzentrationszunahme lässt sich die adsorbierte Wassermenge errechnen.<sup>[18-23]</sup>

Für die Bestimmung von gebundenem Wasser sollen kurz die spektroskopischen Methoden, die Mikrowellen- und die Kernresonanzspektroskopie, angesprochen werden.

In den Untersuchungen von Henry wurden feuchte Zellstoffe unter kontrollierten Bedingungen luftgetrocknet und der Verlauf einer Trocknung mittels Gravimetrie und

Mikrowellenspektroskopie verfolgt.<sup>[28]</sup> Innerhalb eines elektromagnetischen Feldes verhalten sich Wassermoleküle sehr unterschiedlich, welches sich in der Relaxationsfrequenz des Wassers äußert. Die Relaxationsfrequenz ist die Frequenz, bei der es zu einer starken Phasenverschiebung und Energieabsorption kommt, und sie hängt von der Bewegungsfreiheit der Wassermoleküle ab. Hasted entwickelte hierzu eine graphische Darstellung, die den Einfluss der Beweglichkeit der Wassermoleküle auf die Relaxationsfrequenz zeigt (Abbildung 2.5).<sup>[42]</sup>

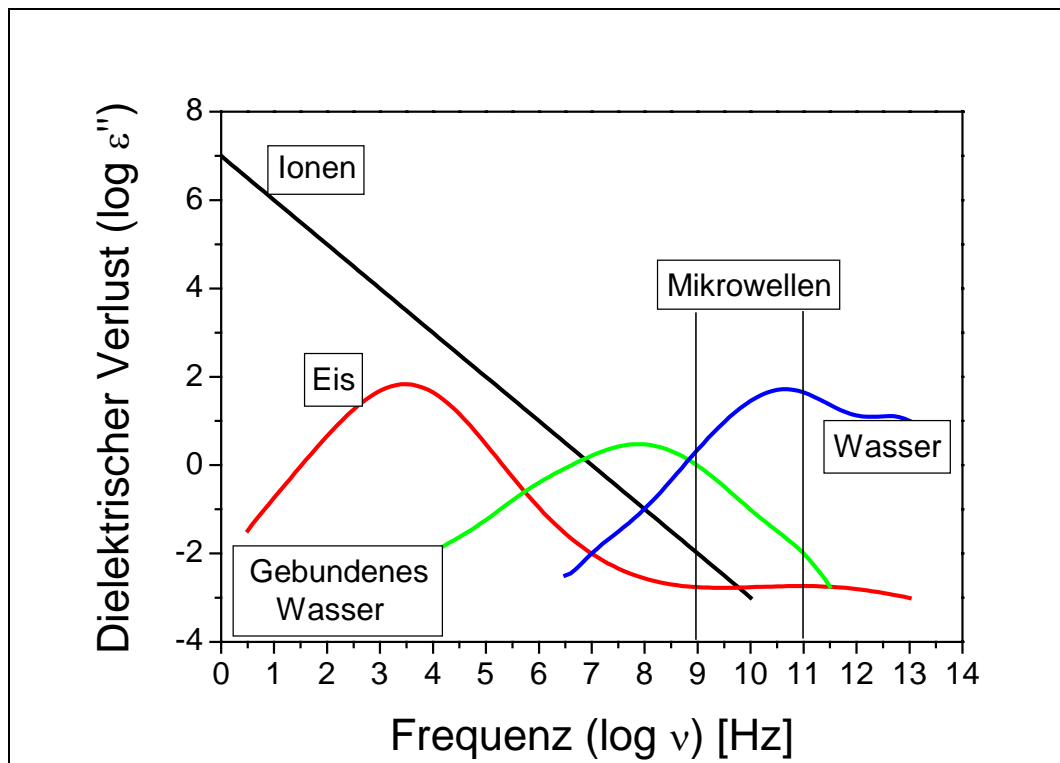


Abbildung 2.5: Dielektrischer Verlust des Wassers in Abhängigkeit von der Frequenz.<sup>[42]</sup>

Die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Cellulose lassen sich ebenfalls mit Kernresonanzspektroskopie erfassen. Die Protonen von freiem Wasser zeigen ein scharfes Signal mit geringer Linienverbreiterung, während die Protonen von gebundenem Wasser durch die Interaktion mit der Celluloseoberfläche sehr breite Signale erzeugen.

Carles und Scallan bestimmten an Cellulose mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten die Linienverbreiterung des OH-Signals und die transversale Relaxationszeit  $T_2$  (Spin-Spin-Relaxation).<sup>[17]</sup> Sinkt der Feuchtegehalt der Cellulose unter die 2. kritische Feuchtekonzentration kommt, es zu einer starken Linienverbreiterung und die Spin-Spin-Relaxationszeit verringert sich stärker als oberhalb dieser Konzentration. In



Untersuchungen von Froix et al. wurden die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten ( $T_1$  und  $T_2$ ) der OH-Signale von Cellulose und gebundenem Wasser in Abhängigkeit von Feuchtegehalt und Temperatur untersucht.<sup>[24, 25]</sup>

Häggkvist et al. benutzten die  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxation zur Bestimmung der Porenstruktur von Faserstoffen, die gepresst und getrocknet wurden.<sup>[26]</sup>

Neben den vorgestellten Methoden wurde eine Vielzahl von thermischen Verfahren entwickelt, um die Menge an gebundenem Wasser zu bestimmen. So bestimmten Magne et al. An Cellulose und Celluloseprodukten die gebundene Wassermenge, die nicht unter  $-4,5^\circ\text{C}$  gefriert.<sup>[29]</sup> Die Menge des nicht gefrierenden Wassers ist abhängig von der zugänglichen Oberfläche und dem Anteil an amorpher Cellulose in den Proben. Sie vermuteten, dass sich diese Wassermenge aus primär adsorbiertem Wasser (Monolayer) und sekundär adsorbiertem Wasser zusammensetzt. Dieses sekundär adsorbierte Wasser gefriert bei etwa  $-13^\circ\text{C}$  und befindet sich entweder als zweite und dritte Schicht auf der Faseroberfläche (Multilayer) oder in Poren mit einem Radius von 1 bis 3 nm.

Maloney und Paulapuro untersuchten mittels Differentialkalorimetrie (DSC) das gefrierende und nichtgefrierende, gebundene Wasser in ungebleichtem Zellstoff.<sup>[30]</sup> Sie zeigten den starken Einfluss der Nebenbestandteile des Zellstoffs, Hemicellulosen und Lignin, auf die Menge des adsorbierten Wassers.

Eine weitere Methode ist die Bestimmung der Sorptionswärme.<sup>[10, 12, 31]</sup> Zur Entfernung des gebundenen Wasser muss, wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, zusätzliche Energie aufgewendet werden. Untersuchungen zeigten, dass bei der initialen Adsorption von Wasser an allen cellulosischen Materialien unter Bildung von Wasserstoffbrücken eine Sorptionsenergie von 1150 bis 1250 Joule pro Gramm Wasser frei wird. Durch weitere Wassermoleküle wird ein Teil der Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Cellulosemolekülen gelöst und es wird gleichzeitig weitere Oberfläche zugänglich. Mit der Öffnung der gesamten potentiellen Celluloseoberfläche nimmt die freiwerdende spezifische Sorptionsenergie ab. Bei einem Feuchtegehalt von ca. 20 % bezogen auf das trockene Fasermaterial ist die gesamte durch Quellung zugängliche Oberfläche benetzt und es wird bei weiterer Erhöhung des Wassergehalts keine zusätzliche Sorptionswärme mehr frei.

Die in der Literatur am häufigsten genutzte Methode zur Ermittlung des gebundenen Wassers ist die gravimetrische Bestimmung des Trocknungsverlaufes. Aus den

Trocknungskurven werden die Trocknungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Feuchtegehalten der Proben ermittelt. Die beschriebenen Labormethoden unterscheiden sich in der Art der Trocknung und in den untersuchten Fasermaterialien. Ayer<sup>[32]</sup> und Lauer<sup>[33]</sup> untersuchten mit Konvektionstrockenöfen das Trocknungsverhalten von Baumwolle und Chemiezellstoffen. Mit verfeinerten Konvektionstrocknern, mit Regelung von Temperatur, Luftströmung sowie der Feuchtigkeit des Trocknungsmediums, betrachteten Paltakari sowie Chu und Kuo das Trocknungsverhalten von Papierzellstoffen und Holzstoff.<sup>[15, 34]</sup> Andere Untersuchungen nutzten die Kontakttrocknung zur Bestimmung des Trocknungsverhaltens.<sup>[37-41]</sup> Die feuchten Faservliese wurden gegen beheizte Metallplatten gepresst und das verdampfte Wasser mit einem konstanten Luftstrom abgeführt.

In Abbildung 2.6 sind einige Ergebnisse der Bestimmung des gebundenen Wassers mit dem Kontakttrocknungsverfahren in Abhängigkeit vom Flächengewicht dargestellt.

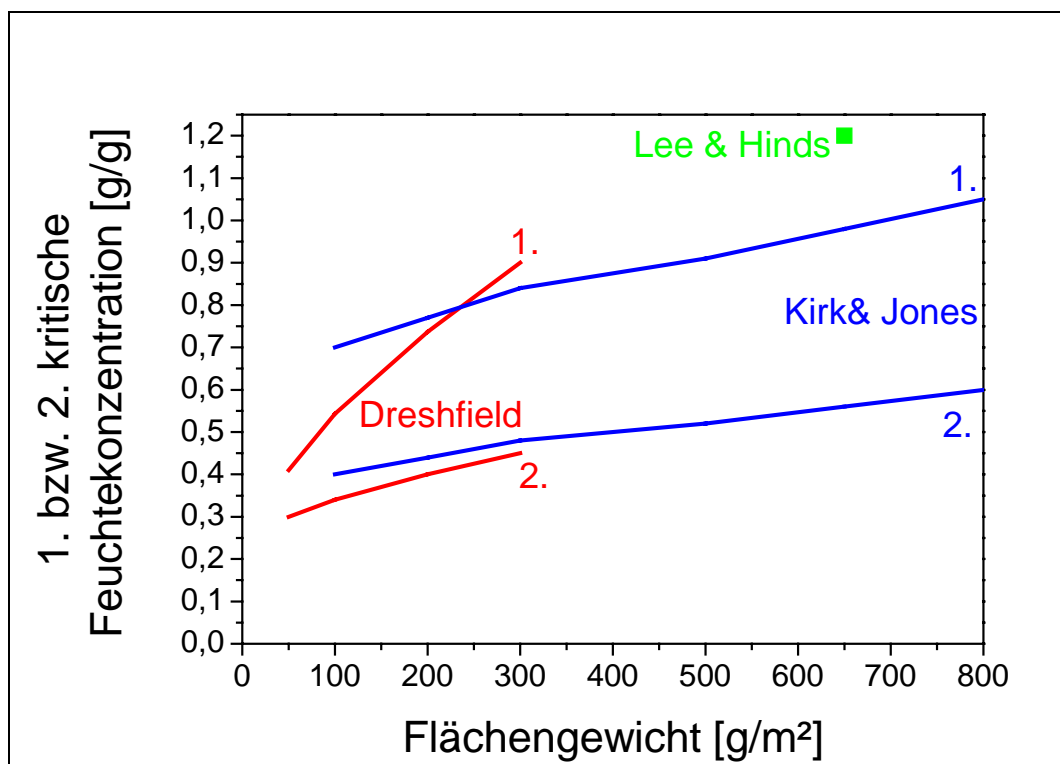


Abbildung 2.6: Mittels Kontakttrocknung bestimmten kritische Feuchtepunkte<sup>[37, 39, 40]</sup>

Außer durch Laborversuche wurde die 2. kritische Feuchtekonzentration auch über Messungen an Versuchspapiermaschinen sowie an Produktionsmaschinen berechnet.

In Tabelle 2.3 sind einige in der Literatur veröffentlichte 2. kritische Feuchtekonzentrationen von Faserstoffen bzw. Papierprodukten, die mit den oben vorgestellten Methoden bestimmt wurden, zusammengestellt.

*Tabelle 2.3: Gebundene Wassermenge in unterschiedlichen Faserstoffen bzw. Produkten*

Faserstoff / Produkt	Methode	2. CMC [g/g]	Referenz
Baumwolle	Nonsolvent water	0,06 – 0,1	[19, 22]
Baumwolle	Solute exclusion	0,12 – 0,2	[18]
Baumwolle	Non freezing water	0,24	[43]
Holzstoff		0,4	
Nadelsulfatzellstoff		0,34	
Sulfitzellstoff, 16 SR	Mikrowellen-spektroskopie	0,125	[28]
Sulfitzellstoff, 60 SR		0,165	
Sulfatzellstoff, 16 SR		0,133	
Sulfatzellstoff, 40 SR		0,158	
Baumwolle	NMR-Spektroskopie	0,15	[17]
Sulfitzellstoff		0,3	
Sulfatzellstoff		0,33	
Baumwolle	Konvektions-trocknung	0,11 – 0,15	[32]
Chemiesulfitzellstoff		0,21	[33]
Chemiesulfatzellstoff		0,23	[15]
Holzstoff		0,21	
Kiefersulfatzellstoff		0,19	
Schreibpapier, 85 g/m <sup>2</sup>	Papiermaschine	0,3	[38]
Schreibpapier, 229 g/m <sup>2</sup>		0,3	
Tissuepapier, 21 g/m <sup>2</sup>		0,15	
Wellpappe, 150 g/m <sup>2</sup>		0,2	
Karton, 284 g/m <sup>2</sup>		0,45	
Karton 517 g/m <sup>2</sup>		0,5	
Zeitungspapier, 52 g/m <sup>2</sup>	Papiermaschine	0,2 – 0,35	[44]
LWC-Rohpapier, 42 g/m <sup>2</sup>		0,2 – 0,5	[45]
Tissuepapier		0,4	[46]
MG-Papier, 40 – 70 g/m <sup>2</sup>		0,4 – 0,6	[47]

An dieser Stelle ist anzumerken, dass es sich bei den kritischen Feuchtepunkten nicht um echte Materialkonstanten handelt, da sie stark von den äußeren Bedingungen abhängig sind.

Die Struktur des Netzwerks aus Fasern und Füllstoffen sowie mit Wasser und Gas gefüllten Hohlräumen hat maßgeblichen Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport im

Papiervlies. Sie kann mit Parametern wie Volumenanteile der verschiedenen Komponenten, der Porosität und der Porengrößenverteilung beschrieben werden (Abbildung 2.7). Wichtige Ausgangsparameter für die Trocknung sind die Feuchte und Dichte des Papiers nach der Presse.

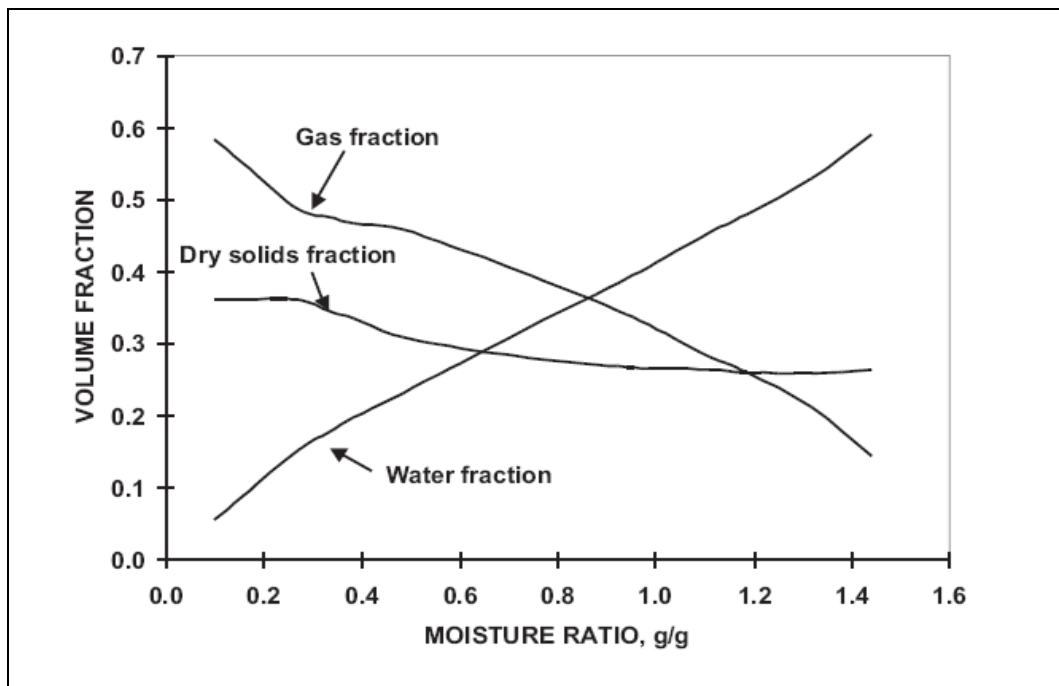


Abbildung 2.7: Veränderung der Volumenfraktion im Verlauf der Trocknung<sup>[4]</sup>

Im Verlauf der Trocknung verändert sich die Struktur des Netzwerks. Während das Wasser verdunstet und sich damit sein Volumenanteil verringert, wird ein Teil des frei werdenden Volumens mit Gas gefüllt und ein anderer Teil des Volumens kollabiert. Man beobachtet ein Schrumpfen des Papiers. Üblicherweise schrumpft Papier beim Trocknen in der xy-Ebene um 1 bis 10 % und in z-Richtung um 30 bis 40 %. Diese Dickenänderung und die damit einhergehende Veränderung der Porosität und der Porengröße sowie die Vliesverdichtung beeinträchtigen die Trocknung.

In einem Modell beschreiben Stone und Scallan die Quellung bzw. Schrumpfung einer Faser.<sup>[18]</sup>

Das Modell beschreibt die Veränderung der Faserstruktur in zwei Phasen:

In der ersten Phase wird das Wasser aus dem Porensystem der Faserwand entfernt. Die Hohlräume der tangential zur Faser orientierten Lamellen kollabieren, was zu einer Verdichtung der Faserwand führt. Die Poren zwischen den einzelnen Lamellen verengen bzw. schließen sich. Es ist eine Verringerung der Faserdicke zu verzeichnen.

In der zweiten Phase wird das an die Faser gebundene Wasser entfernt. Es befindet sich zum größten Teil in den amorphen Domänen der Cellulosefaser. Die Entfernung dieses Wassers scheint die makroskopische Morphologie der Faser nicht zu verändern.

Die Veränderung der Fasermorphologie und der Struktur des Faservlieses während des Trocknungsvorganges beschreiben detailliert Nanko und Oshawa:<sup>[48]</sup>

- Trockengehalt bis 50 – 55 %:  
Der Trockengehalt erhöht sich ohne Veränderung der Fasermorphologie.
- Trockengehalt von 50 – 55 % bis 60 – 65 %:  
Lumenwasser wird entfernt. Die Fasern beginnen sich an den Faserkreuzungspunkten zu verdichten. An der Papieroberfläche ist keine Veränderung zu beobachten.
- Trockengehalt von 60 – 65 % bis 70 – 75 %:  
Es bilden sich Falten entlang der Faseroberfläche. Die Verdichtung der Faser setzt sich fort, während das Wasser in den Faserwänden entfernt wird.
- Trockengehalt von 70 – 75 % bis 80 – 85 %:  
Es bilden sich Falten senkrecht der Faserorientierung auf der freien Faseroberfläche. Es beginnt die Faserquerschrumpfung und damit verbunden ein Schrumpfen des Papiers.
- Trockengehalt ab 80 – 85 %:  
Die Querschrumpfung findet auch an den Faserkreuzungspunkten statt. Die endgültige Struktur des Vlieses wird bei einem Trockengehalt von 90 % erreicht.

Die Trockengehalte repräsentieren Mittelwerte, die abhängig von Holzart, Aufschlussverfahren und Stoffaufbereitung sind.

Bei der Trocknung muss das Wasser aus den Hohlräumen des Papiervlieses entfernt werden. Durch die beschriebene Veränderung der Papierstruktur – die Schrumpfung – ergeben sich Einflüsse für den Transport von Wasser und Wasserdampf, besonders in der zweiten Trocknungsphase.

Der Transport von flüssigem Wasser im Papier wird auch häufig als Kapillarfluss bezeichnet. Die Triebkraft für diese Strömung findet sich im Gradienten des Kapillardrucks, der aus der Struktur und aus dem Feuchtigkeitsgradienten des Netzwerkes resultiert. Das Feuchtigkeitsgefälle im Papier entsteht zum Beispiel bei der Kontakt-

trocknung durch die Verdampfung des Wassers an der heißen Oberfläche. Der Dampf diffundiert von der Kontaktfläche durch das Vlies zur offenen Seite des Papiers. Auf dem Weg durch das Netzwerk kondensiert der Dampf teilweise wieder. Die dabei freiwerdende Wärme heizt das Material auf und verdampft an anderer Stelle wieder Wasser.

Das flüssige Wasser kann im Vlies fließen, solange es eine zusammenhängende Phase bildet. Sinkt der Feuchtigkeitsgehalt im Papier, so dass keine kontinuierliche Wasserphase mehr besteht, versiegt die Kapillarströmung. Unterhalb der 2. kritischen Feuchtekonzentration findet kein Kapillarfluss mehr statt. Der Kapillarfluss kann durch Gleichung 2.3 nach Darcy beschrieben werden:

*Gleichung 2.3: Kapillarströmung nach Darcy*

$$\frac{\dot{q}_w}{A} = \frac{K}{\eta} \cdot \frac{dp_K}{dy}$$

mit:

$\dot{q}_w$ :	Durchflussmenge an freiem Wasser [m <sup>3</sup> /s]
$K$ :	Permeabilitätskoeffizient [m <sup>2</sup> ]
$A$ :	Vliesfläche [m <sup>2</sup> ]
$\eta$ :	dynamische Viskosität des Wassers [Ns/m <sup>2</sup> ]
$dp_K/dy$ :	Kapillardruckgradient [N/m <sup>3</sup> ]

Krisher und Kast bewiesen, dass der Kapillardruck in porösen Materialien proportional ist zur Wasserkonzentration.<sup>[49]</sup> Man kann Gleichung 2.3 wie folgt vereinfachen:

*Gleichung 2.4: Kapillarströmung nach Krisher*

$$\frac{\dot{q}_w}{A} = \rho_{bulk} \cdot k \cdot \frac{dX}{dy}$$

mit:

$k$ :	Feuchtigkeitsdiffusionsvermögen
$\rho_{bulk}$ :	Schüttdichte des Materials
$dX/dy$ :	Feuchtigkeitsgradient

Da es sich bei der Kapillarströmung um eine laminare Strömung handelt, ist die Fließgeschwindigkeit proportional zum Quotienten aus Oberflächenspannung und Viskosität des Wassers.

Das gebundene Wasser in porösen, hygroskopischen Materialien, wie Faserstoffen, ist nicht fest an das Fasermaterial gebunden, wobei die erste Adsorbatschicht nur begrenzt beweglich ist. Die Wassermoleküle können sich entlang der Faseroberfläche bewegen. Die Diffusion von gebundenem Wasser findet in allen drei Trocknungsphasen statt, wobei sie aber sehr viel langsamer als die Kapillarströmung ist.

*Gleichung 2.5: Diffusion des gebundenen Wassers nach Paltakari<sup>[15]</sup>*

$$\frac{\dot{q}_{bw}}{A} = \rho_{bulk} \cdot D_{bw} \cdot \frac{dX_{bw}}{dy}$$

mit:

$D_{bw}$ : Feuchtigkeitsdiffusionsvermögen von gebundenem Wasser

$dX_{bw}/dy$ : Feuchtigkeitsgradient des gebundenen Wassers

Wichtiger als die Bewegung des flüssigen Wassers ist die des Dampfes durch das Faservlies während des Trocknungsprozesses. Der Dampftransport kann entweder durch Stephandiffusion, Knudsendiffusion oder laminare Strömung stattfinden. Der dominierende Transportmechanismus ist die Stephandiffusion, bei dem sich der Dampf durch die mit Luft bzw. mit Dampf gefüllten Hohlräume bewegt. Die Bewegung kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

*Gleichung 2.6: Dampfdiffusion durch das Faservlies nach Paltakari<sup>[15]</sup>*

$$\frac{\dot{q}_V}{A} = \varepsilon \psi \cdot \frac{D}{RT} \cdot \frac{p_{tot}}{p_{tot} - p_V} \cdot \frac{dp_V}{dy} = \frac{D_{eff}}{RT} \cdot \frac{p_{tot}}{p_{tot} - p_V} \cdot \frac{dp_V}{dy}$$

mit:

$\varepsilon$ : Leerraumanteil des Faservlieses

$\psi$ : Labyrinthfaktor

$\eta$ : dynamische Viskosität des Wassers [Ns/m<sup>2</sup>]

$dp_V/dy$ : Dampfdruckgradient

In sehr engen Kapillaren tritt auch Knudsendiffusion auf. Obwohl im Papier viele kleine Poren vorhanden sind, ist der Anteil am Dampfdurchfluss durch diese nach Knudsen gering und experimentell kaum von der Stephandiffusion unterscheidbar.

Der Term  $\varepsilon/\nu$  beschreibt die Diffusionsbehinderung durch das Netzwerk. Er setzt sich aus dem Leerraumanteil des Faservlieses und dem Labyrinthfaktor zusammen. Die Behinderung ist abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt, Flächengewicht, der Stoffzusammensetzung und der Permeabilität des Netzwerks.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die für den Papiertrocknungsprozess relevanten Kennwerte untersucht:

- die 1. kritische Feuchtekonzentration
- die Diffusionsbehinderung, die das Fasernetzwerk dem verdampfenden Wasser entgegensetzt
- die 2. kritische Feuchtekonzentration

Die 1. kritische Feuchtekonzentration stellt zum Einen den Übergangspunkt von der Trocknungsphase mit konstanter Verdampfungsrate zur Phase mit diffusionskontrollierter Verdampfungsrate dar. Zum Anderen liefert sie ein Maß für die Wassermenge, die nicht mit mechanischen Verfahren aus dem Faservlies entfernt werden kann. Die Diffusionsbehinderung reduziert die Trocknungsgeschwindigkeit in der Trocknungsphase 2 und erhöht damit die Trocknungszeit und gleichzeitig die eingebrachte Energiemenge. Die 2. kritische Feuchtekonzentration gibt die Menge des an die Faser gebundenen Wassers an, für dessen Entfernung zusätzliche Energie aufgewendet werden muss. Durch eine Auswahl der Faserstoffe und eine geeignete Aufbereitung versucht man im technischen Produktionsprozess die oben genannten Kenngrößen zu verringern. Die grundlegenden Einflussfaktoren in stofflicher Hinsicht sind:

- die chemische Zusammensetzung des Fasermaterials
- die Morphologie der Faserstoffe
- die Eigenschaften der Faseroberfläche

Diese Einflussgrößen können durch die mechanische Aufbereitung der Fasermaterialien als auch durch den Einsatz von Füllstoffen sowie von chemischen Additiven beeinflusst



werden. In dieser Arbeit wird das besondere Augenmerk auf die Rolle von Füllstoffen und chemischen Additiven gerichtet.

## 2.2 Faserstoffe

Den Hauptbestandteil von Papieren bildet der Faserstoff. In der Papierindustrie werden primäre und sekundäre Faserstoffe eingesetzt. Als Sekundärfasern bezeichnet man aus Altpapier wiederverwertete Fasern. Bei den Primär- oder Frischfasern unterscheidet man zwischen den mechanisch erzeugten Holzstoffen und den chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen.

Als Rohstoffquelle für beide Verfahren werden Laub- und Nadelhölzer (Birke, Buche, Pappel, Eukalyptus, Fichte, Kiefer) verwendet. Für die Produktion von Zellstoffen in waldarmen Regionen werden ersatzweise Einjahrespflanzen wie Stroh, Bagasse, Bambus und andere Grasarten eingesetzt. Bei der Produktion der Faserstoffe erzielt man mit den mechanischen Aufschlussverfahren Ausbeuten von bis zu 95 % bezogen auf den eingesetzten Rohstoff. Bei den chemischen Verfahren liegt die Ausbeute zwischen 45 und 55 %. Die Zusammensetzung der Faserstoffe hängt stark von dem eingesetzten Rohstoff und dem Aufschlussverfahren ab (Tabelle 2.4).

*Tabelle 2.4: Zusammensetzung der Faserrohstoffe<sup>[50, 51]</sup> und die Veränderung der Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren am Beispiel von Fichtenholz*

Komponente	Holz [%]	Einjahrespflanzen [%]	Fichten- holz [%]	Fichten- sulfitzellstoff [%]	Fichten- holzstoff [%]
Kohlenhydrate	65-80	50-80	67	50	65
Cellulose	40-45	30-45	41	41	41
Hemicellulose	25-35	20-35	26	9	24
Lignin	20-30	10-25	27	2	25
Rest	2-6	10-35	6	0,5	3
Extraktstoffe	2-5	5-15			
Proteine	< 0,5	5-10			
Anorganik	0,1-1	0,5-10			
Verluste bei dem Aufschluss				47,5	7

## 2.2.1 Aufbau und Struktur der Faserstoffe

### 2.2.1.1 Komponenten der Faserstoffe

Die Cellulose ist ein aus 1,4- $\beta$ -glycosidisch verknüpften Anhydroglucoseeinheiten aufgebautes, kettenförmiges Polymer. In natürlichen Fasern liegt der Polymerisationsgrad zwischen 1000 bis 15000, wobei eine mehr oder weniger starke molekulare Uneinheitlichkeit (Polydispersität) vorliegt. Aus spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass das Cellulosemolekül in der festen Phase intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Diese verleihen der Cellulose eine relative Steifigkeit. Durch die Linearität und Steifigkeit dieses Makromoleküls und dessen Fähigkeit, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, entstehen innerhalb der Faser kristalline Bereiche.

Die Bindungsverhältnisse der aus Röntgenanalysen bekannten übermolekularen Struktur der Cellulose sind in allen Einzelheiten noch nicht exakt aufgeklärt, da sie weder durch spektroskopische noch mikroskopische Methoden direkt erfasst werden können. Diese Überstruktur ist aber verantwortlich für Eigenschaften wie z.B. die Quellung. Die heute gängigen Vorstellungen fasst Abbildung 2.8 zusammen:

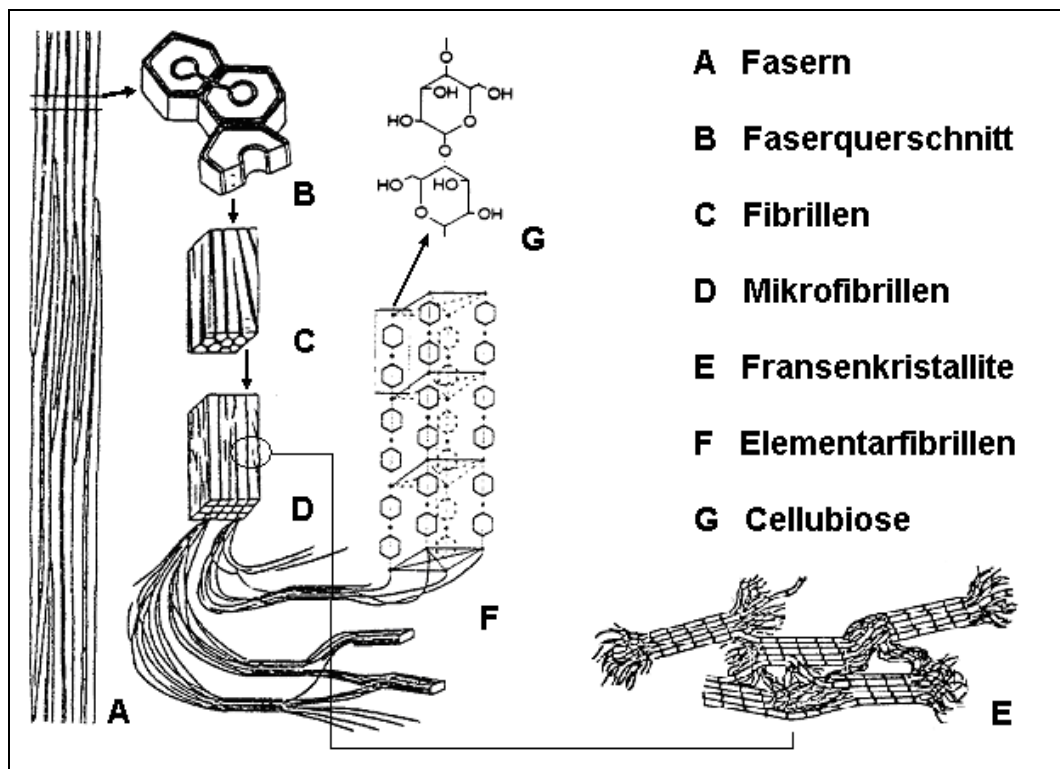


Abbildung 2.8: Organisation der Cellulose in den einzelnen Strukturhierarchien in der Holzfaser

Die Fasern bauen sich aus Fibrillen auf, die selbst aus Mikrofibrillen bestehen. Diese Mikrofibrillen entstehen aus der Zusammenlagerung von so genannten Elementarfibrillen, wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen deutlich wurde. Nach Frey-Wyssling und Mühlethaler bestehen sie aus 36 Cellulosemolekülen.<sup>[52]</sup> Über gewisse Segmentlängen lagern sich diese zu kristallinen Bereichen zusammen und bilden dazwischen eine amorphe Matrix aus. Aus dieser Vorstellung entwickelte Hearle eine Fransenfibrillarmodell.<sup>[53]</sup> Die Elementarfibrillen bilden ein Netzwerk, durch das der Zusammenhalt zwischen den Kristalliten erklärt werden kann.

Die Hemicellulosen oder auch Polyosen bilden die zweite Gruppe der Kohlenhydrate in der Faser. Im Unterschied zu Cellulose sind sie aus verschiedenen Pentosen, Hexosen und Uronsäuren aufgebaut. Sie sind überwiegend relativ kurzkettig (Polymerisationsgrad 50 bis 300), verzweigt und amorph. Sie weisen einen stark hydrophilen Charakter auf und sind durch die Carboxylgruppen geladen. Der Aufbau der Hemicellulosen ist abhängig von der Pflanze. In Abbildung 2.9 ist Ausschnitt aus einem Nadelholz-Xylanmolekül dargestellt.

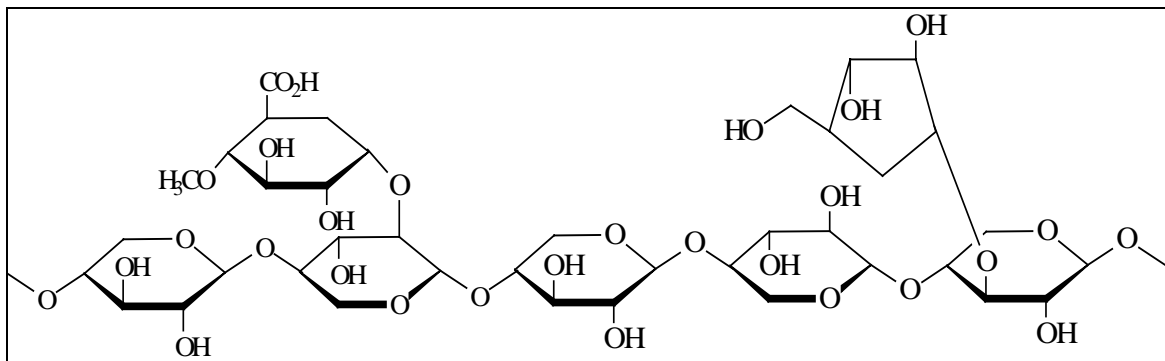


Abbildung 2.9: Ausschnitt aus einem typischen Nadelholz – Xylanmolekül

Die Polyosen wirken als Haftvermittler zwischen der Cellulose und dem Lignin.

Die dritte Komponente des Faserverbundes ist das Lignin. Es ist ein hydrophober, dreidimensional vernetzter Polyether aus (hypothetischen) Phenylpropangrundbausteinen (Abbildung 2.10).

Der Aufbau des Polymers ist kompliziert und variiert, wie auch die Polyosen, von Pflanzenart zu Pflanzenart sowie innerhalb einer Spezies durch Umwelteinflüsse. Das Lignin soll in erster Linie die auf die Pflanzen wirkenden Druckkraft aufnehmen und die Fasern vor übermäßiger Wasseraufnahme schützen.

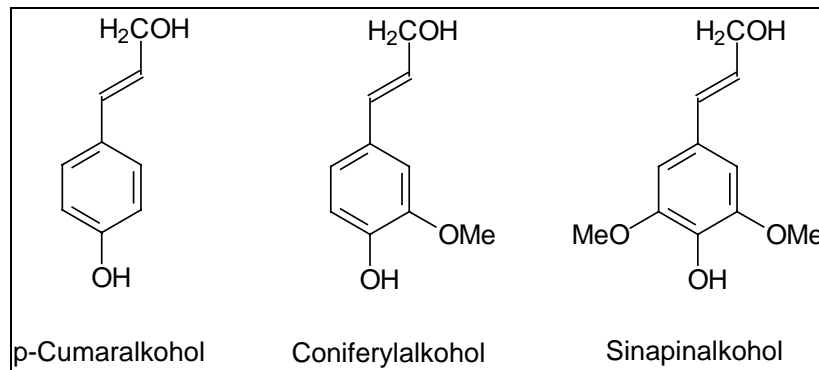


Abbildung 2.10: Grundbausteine des Lignins

### 2.2.1.2 Struktur der Zellwand

Die eingesetzten Nadelholzzellstoffe bestehen aus teilweise delignifizierten Tracheidenzellen. Sie bilden mit 90 bis 95 % die größte Zellengruppe in Nadelhölzern.<sup>[54]</sup> Daneben enthält das Nadelholz Parenchym- und Markstrahlzellen, die während des chemischen Aufschlusses großteils verloren gehen. Sie variieren je nach Holzart und Wachstumszeit in ihrer Länge zwischen 1,5 und 4,5 mm und in ihren Dicken zwischen 20 und 50  $\mu\text{m}$ .

In Laubhölzern stellen die Faserzellen (Libriformzellen) den Hauptanteil, er liegt zwischen 40 und 60 %. Weitere 25 bis 35 % sind Gefäßzellen und der Rest sind die Parenchym- und Markstrahlzellen. Die Laubholzfaserzellen sind zwischen 0,7 und 1,5 mm lang und 10 bis 30  $\mu\text{m}$  breit. Für die Papierherstellung sind die Faserzellen, die Tracheiden und Libriformzellen, interessant. Der Schichtaufbau der Zellwand dieser Zellen ist in Abbildung 2.11 als Modell dargestellt.

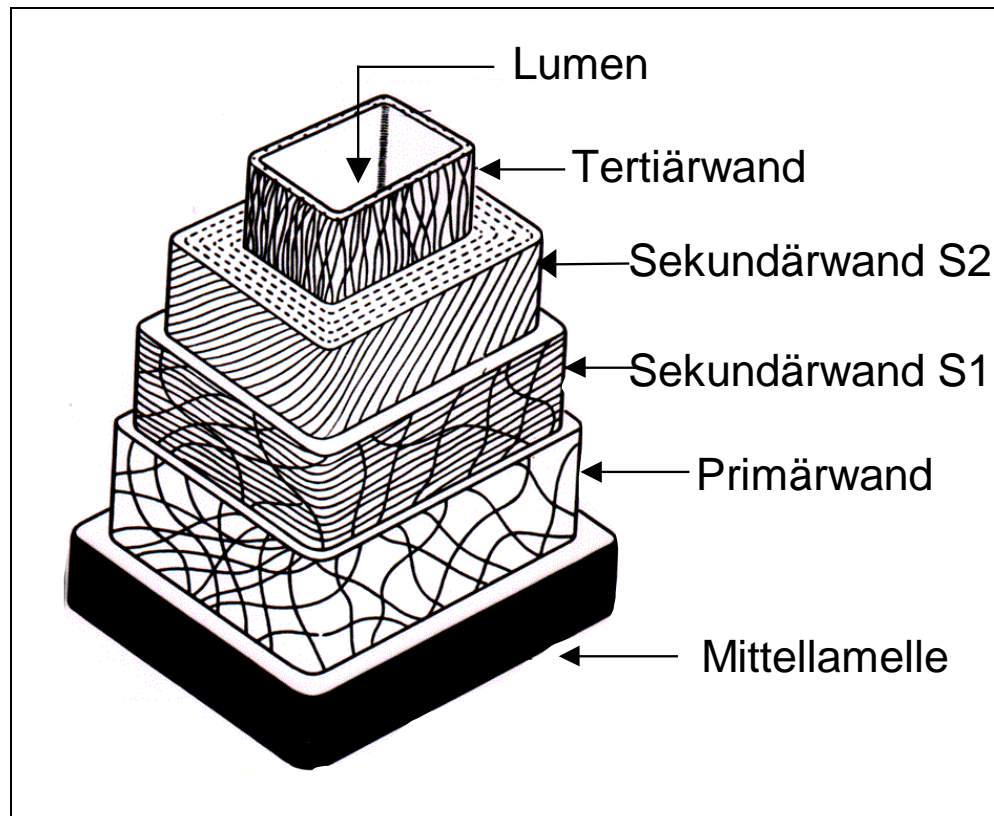


Abbildung 2.11: Modell des Aufbaus der Faserwand aus Mittellamelle, Primärwand, den Sekundärwänden (S1, S2) und Tertiärwand von Tracheiden (Nadelholz) bzw. Libriformzellen (Laubholz) <sup>[54]</sup>

Die Mittellamelle zwischen den Zellen ist kein integraler Bestandteil der Faserzellwand, sondern eine Matrix, in die Fasern eingebettet sind. Sie besteht aus 60 bis 70 % Lignin und hat die Aufgabe, die Fasern zu verbinden und vor Druckkräften und übermäßiger Wasseraufnahme zu schützen.

Die Faserwand baut sich von außen gesehen zunächst aus der 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$  dicken Primärwand auf, die aus einem offenen Cellulosefibrillennetzwerk besteht, in das Lignin und Polyosen eingelagert sind. Die sich anschließende Sekundärwand ist aus zwei Schichten aufgebaut, in der die Cellulosefibrillen stärker geordnet vorliegen. Die dünnere S<sub>1</sub>-Wand (0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$ ) bildet den Übergang von Primärwand zu Sekundärwand, dann kommt die S<sub>2</sub>-Wand, die zwischen 1  $\mu\text{m}$  im Frühholz bis zu 5  $\mu\text{m}$  im Spätholz dick ist. Dem Wachstum der Faser entsprechend bilden sich Lamellen. Nach Stone und Scallan liegt die Zahl der Lamellen zwischen 100 und 300.<sup>[18]</sup> Die die Zellwand nach innen abschließende Tertiärwand oder auch S<sub>3</sub>-Wand (0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$ ) bildet die Abgrenzung zum Lumen.

Die  $S_2$ -Wand macht etwa 80 Gew.-% der Faser aus. Sie enthält neben Cellulose auch den größten Teil des Lignins und der Polyosen, wobei immer noch verschiedene Modelle der örtlichen Verteilung dieser Substanzen zwischen den Cellulosefibrillen diskutiert werden. Abbildung 2.12 zeigt ein von Goring und Kerr entwickeltes Schema eines solchen Verteilungsmodells. Einzelne Mikrofibrillen-Blöcke bilden eine in radialer und tangentialer Richtung von Polyose-Lignin-Blöcken unterbrochene Lamellenstruktur.<sup>[55]</sup> Eine dünne Polyosenschicht bildet den Übergang zwischen diesen Lamellen und der Polyosen-Lignin-Matrix, wobei etwa ein Drittel der Polyosen mit den Mikrofibrillen assoziiert und zwei Drittel homogen im Lignin verteilt sind.

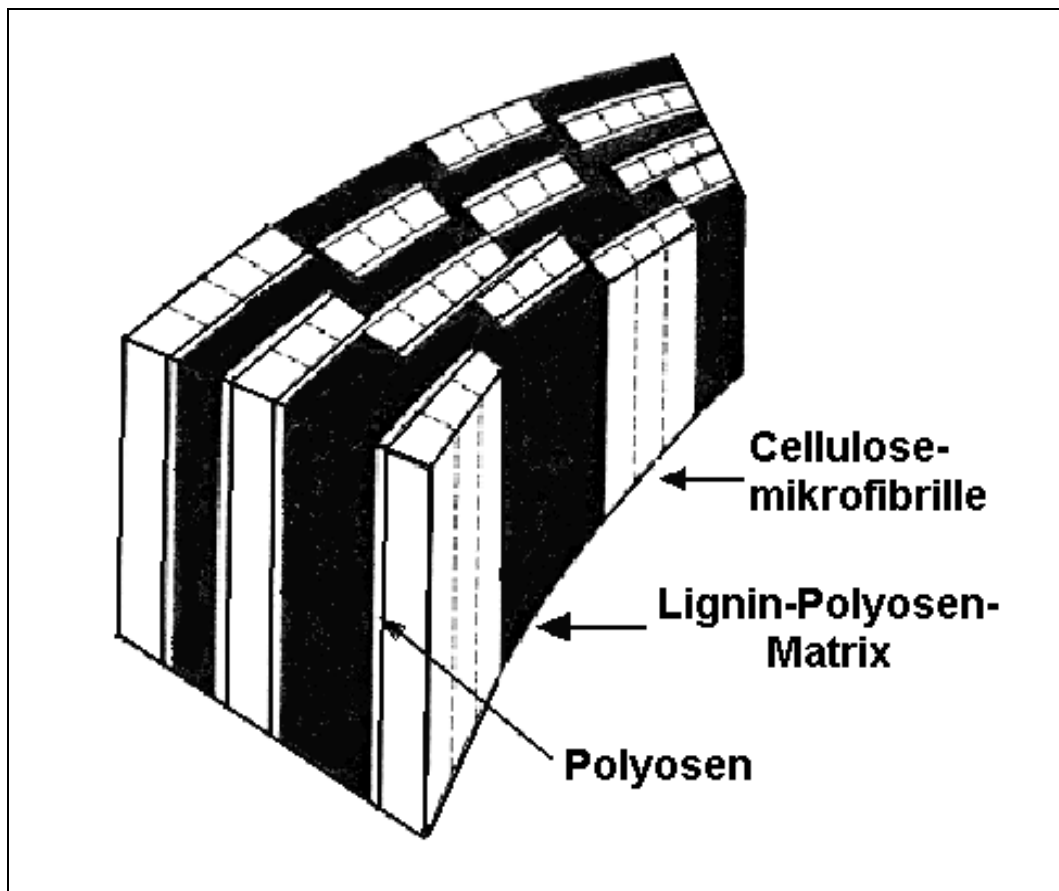


Abbildung 2.12: Verteilungsmodell für Cellulose, Polyosen und Lignin in der  $S_2$ -Wand nach Goring und Kerr<sup>[55]</sup>

Das von Fengel entworfene Modell in Abbildung 2.13 geht von der Anwesenheit verschiedener fibrillaren Cellulose-Einheiten aus, die durch Lagen von Polyosen verschiedener Dicke getrennt werden.<sup>[56]</sup> Die Polyosen treten an der Kristallitoberfläche der Cellulose und zwischen den Kristalliten auf. Diese Einheiten werden wiederum von einer Ligninmatrix umschlossen.

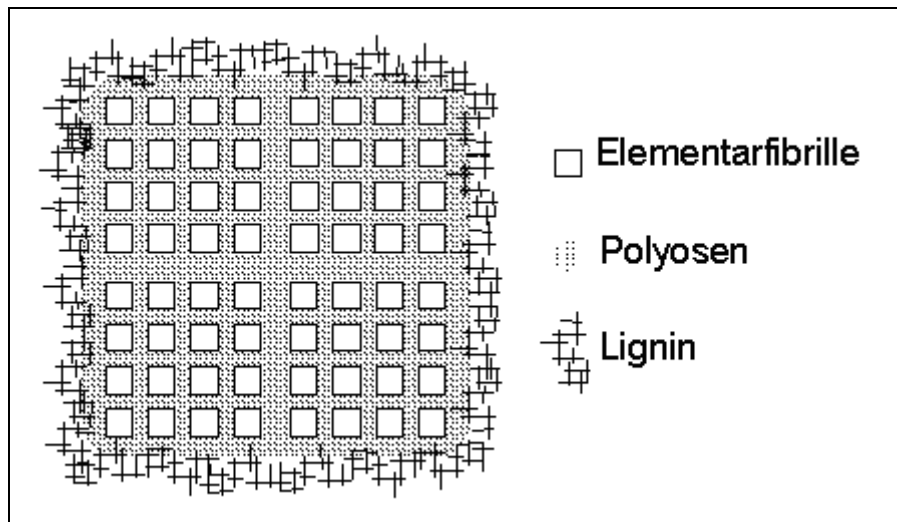


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der von Fengel vorgeschlagenen örtlichen Verteilung der verschiedenen Substanzen in der S<sub>2</sub>-Wand (Querschnitt) <sup>[56]</sup>

### 2.2.1.3 Mahlung der Faserstoffe

Unter Mahlung versteht man die mechanische Behandlung von Zellstoffen und seltener von Faserstoffen aus Altpapier zur Schaffung neuer Oberflächen. In Verbindung mit Wasser sollen die Fasern durch mechanische, thermische und teilweise chemische Einwirkung bindungsfähige Kontaktfläche ausbilden und ihr Quellvermögen erhöht werden. Des Weiteren werden die Fasern durch die Mahlung flexibilisiert.<sup>[1, 57]</sup> Die Mahlung hat damit maßgeblichen Einfluss auf die mechanischen und optischen Eigenschaften des fertigen Papiers.

Bei der Mahlung können vier Phasen unterschieden werden:

1. Durch die mechanische Behandlung wird die Primärwand (P) der Faser aufgerissen und weitgehend entfernt. Gleichzeitig wird die Sekundärwand (S1) beschädigt. Durch die Schädigung der Primärwand (P) und Sekundärwand (S1) kann Wasser in die stark quellfähige Sekundärwand (S2) eindringen.
2. Durch die Quellung der S1- und S2-Wand und die auf die Faser wirkenden Kräfte wird durch das Freilegen und Herauslösen der Fibrillen (Fibrillierung) die Oberfläche stark vergrößert. Diese fibrillierte Oberfläche kann man als hydrogelartigen Faserpelz beschreiben. Des Weiteren werden herausgelöste Fibrillen abgeschert, die zusammen mit den Faser- und Faserwandbruchstücken den Feinstoff bilden. (Abbildung 2.14)

3. Die Faserwände werden weiter aufgelockert und teilweise delaminiert, so dass weiteres Wasser in den Fasern sorbiert werden kann.<sup>[58]</sup> Andererseits entstehen auch lokal verdichtete Zonen (Mikrokompressionen).
4. Die Fasern werden durch die Mahlung, im Besonderen durch die schneidende Mahlung, gekürzt.

Neben den obengenannten Veränderungen wird die Faser flexibler. Dies kann sich entweder in einer Glättung oder auch in einem Verknicken der Einzelfasern äußern.

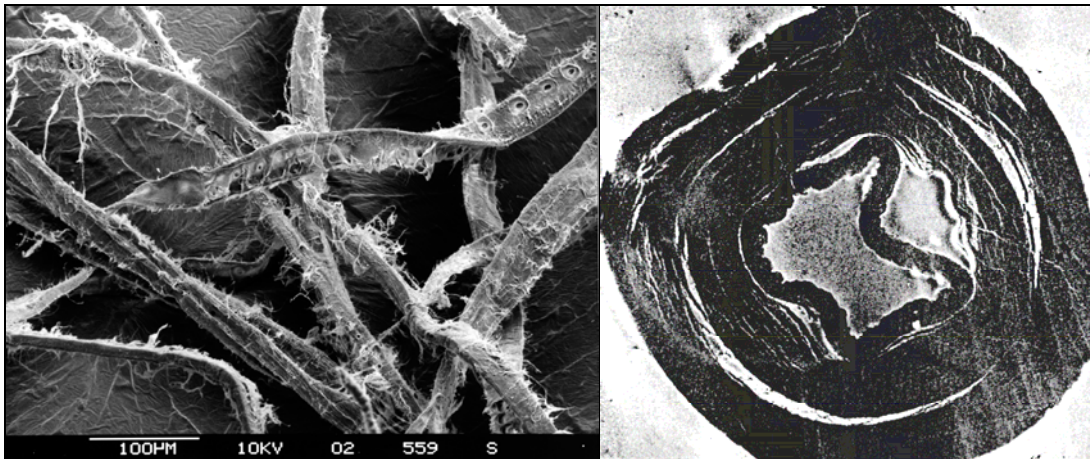


Abbildung 2.14: Gemahlener Sulfatzellstoff. Die äußere Fibrillierung der Faserwand ist durch Gefriertrocknung sichtbar.<sup>[59]</sup> Bei herkömmlicher Trocknung legen sich die Fibrillen an die Fasern an (links). Rechts ist der Querschnitt einer gemahlenen Sulfatzellstofffaser dargestellt.<sup>[57]</sup>

Das Mahlergebnis hängt zum einen von den Zellstoffen und zum anderen von der gewählten Mahlapparatur und der eingebrachten Energie ab.<sup>[60-62]</sup>

Die Zusammensetzung der Faser bzw. der Faserwände, der Polymercharakter der Cellulose sowie die Oberflächenladung der Faser beeinflussen das Mahlverhalten. Diese Einflussfaktoren werden von der Vorgeschichte der Fasern bestimmt, d.h. der Herkunft der Fasern, dem Aufschlussverfahren (Sulfit- und Sulfatverfahren) und der Bleiche. Allgemein kann man feststellen, dass die Mahlresistenz, d.h. wie viel Energie bzw. Zeit für die Mahlung aufgewendet werden muss, um einen vorgegebenen Mahlgrad zu erreichen, der Sulfatzellstoffe größer ist als der Sulfitzellstoffe. Des Weiteren sind ungebleichte Zellstoffe aufwändiger zu mahlen als gebleichte. Bei gebleichten Zellstoffen findet man eine weitere Abstufung zwischen ECF- und TCF-Bleiche.

Die Labormahlapparaturen kann man grob in zwei Gruppen einteilen, die klassifizierenden und die simulierenden Mahlgeräte. Zu den klassifizierenden Geräten zählen



die Jokro-Mühle (1930) und die PFI-Mühle (1948). Mit Laborrefinern kann man simulierende Mahlungen, d.h. praxisnahe Mahlversuche durchführen. Die Jokro- und die PFI-Mühlen mahlen die Faserstoffe sehr schonend, so dass die Fasern eher fibrilliert und weniger geschnitten werden. Der Refiner wirkt stärker schneidend. Aus der Art der Mahlung ergibt sich die Größenverteilung der Fasern in der Suspension, die die Entwässerung (Mahlgrad) und die Festigkeiten der Papiere beeinflussen.

#### 2.2.1.4 Wasser in den Faserstoffen

Weicht man Faserstoffe bei der Stoffaufbereitung in Wasser ein, nehmen sie große Mengen davon auf. Bei einer natürlichen Holzfaser kann Wasser in das Lumen und in die Poren der Zellwand eindringen. Des Weiteren wird es an der Faseroberfläche adsorbiert.

Durch den Aufschluss der Faser, besonders bei dem chemischen Aufschluss, werden im Cellulosematerial zusätzliche Poren durch das Herauslösen der Lignin-Polyose-Matrix (siehe Abbildung 2.12) gebildet.

Bei der Mahlung der Zellstoffe sowie bei der Herstellung von Holzstoff werden weitere Oberflächen geschaffen. Hier ist in erster Linie der erzeugte Feinstoff aus abgescherten Fibrillen und Faser- und Faserwandbruchstücken zu nennen. Des Weiteren werden Mikrofibrillen aus der Faserwand herausgelöst, die zum einen weitere Oberfläche bereitstellen und zum anderen ein an die Faser fixiertes Hydrogel bilden. Durch die mechanischen Kräfte wird die Faserwand delaminiert, wodurch weitere Hohlräume entstehen. Mit der Mahlung kann auch das Lumen besser für Wasser zugänglich gemacht werden.

Auf molekularer Ebene sind die amorphen Bereiche der Cellulose und die amorphen Polyosen gut quellbar. Die Carboxylgruppen, die an Polyosen und durch die Bleiche auch an der Cellulose zu finden sind, begünstigen die Quellung.<sup>[63, 64]</sup> Die Lignin-Matrix behindert sie dagegen.

Die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Fasern werden von vielen Autoren diskutiert. Übereinstimmung besteht darin, dass die Struktur des Quellungswassers durch die Fasern verändert wird. Aber aufgrund der Komplexität dieser Interaktionen sind diese noch nicht eindeutig aufgeklärt.

Im Hinblick auf den Aufenthaltsort des Wassers in cellulosischem Fasermaterial sowie nach den unterschiedlichen Eigenschaften des Wassers werden in verschiedenen Modellen verschiedene „Arten“ von Wasser unterschieden, wobei diese Einteilungen in der Literatur sehr stark variieren.

Goring beschreibt z.B. ein Modell, bei dem die Wasserstruktur an der Oberfläche von Cellulosefasern die entscheidende Rolle spielt.<sup>[65]</sup> An der direkten Oberfläche der Cellulose können sich keine normalen Wassercluster bilden. Begründet wird dies mit der niedrigen Symmetrie der Cell-OH-Gruppen, die keine tetraedrische Koordination bilden und damit auch nicht in die tridymitähnlichen Wasser-Cluster eingebunden werden können. Dieser relativ dünnen Schicht folgt eine weitere, die aber nur kleine Cluster ausbilden kann. Die letzte Schicht ist dann Wasser mit normaler Clusterbildung (Abbildung 2.15).

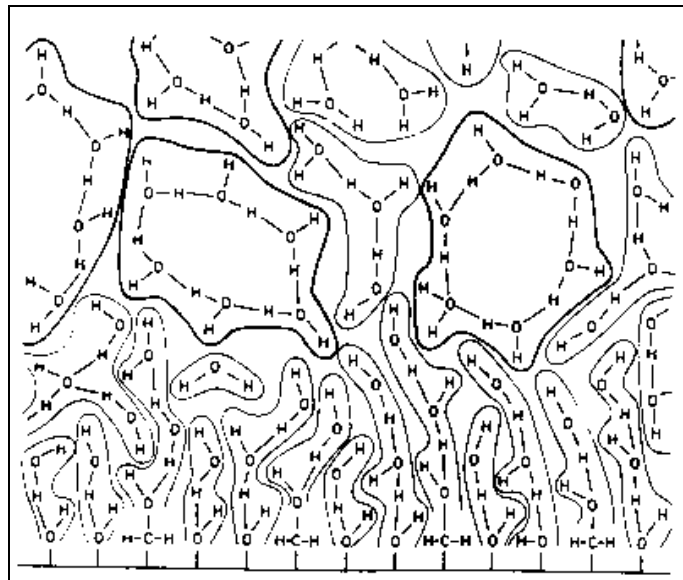


Abbildung 2.15: Struktur des Wassers an der Celluloseoberfläche<sup>[66]</sup>

Den Modellen ist gemeinsam, dass es einen bestimmten Anteil an Wasser gibt, der als gebundenes Wasser bezeichnet wird und völlig andere Eigenschaften als reines freies Wasser hat. Als freies Wasser wird das Wasser bezeichnet, das die normalen Cluster bilden kann. Zwischen diesen beiden Arten definieren die Autoren mehrere Abstufungen, die man im wesentlichen folgendermaßen ordnen kann.<sup>[24, 67]</sup>

Tabelle 2.5: *Einteilung des Wassers in Faserstoffen*

Art des Wasser	
Gebundenes Wasser	Non freezing bound water
	Primär gebundenes Wasser
	Sekundär gebundenes Wasser
	Freezing bound water
Freies Wasser	

Froix und Nelson schlagen für die Aufnahme von Wasser durch Cellulose folgendes Modell vor.<sup>[24]</sup> Wird trockene Cellulose Feuchtigkeit ausgesetzt, so bilden die ersten Wassermoleküle sehr starke H-Brücken zu den nicht abgesättigten OH-Gruppen der Cellulosestränge aus. Während dieser Phase ist keine Quellung der Faser zu beobachten. Die Feuchtigkeitsaufnahme setzt sich solange fort, bis alle nicht an intercellulosischen H-Brücken beteiligten OH-Gruppen Wassermoleküle angelagert haben. Das so adsorbierte Wasser wird als primär gebundenes Wasser bezeichnet. Setzt sich die Feuchtigkeitsaufnahme weiter fort, so beginnt die Faser zu quellen. Dieser Punkt ist auch an den Adsorptionsisothermen zu erkennen, die wieder nach oben ansteigen. Es wird nun so viel Wasser aufgenommen, bis die amorphen Bereiche abgesättigt sind, die Faser quillt dabei immer weiter auf, wobei zusätzlich Hohlräume entstehen. Das Wasser, das an die innere Oberfläche der amorphen Phase gebunden ist, wird dabei als sekundär gebundenes Wasser bezeichnet.

Wird die Faser weiter befeuchtet, füllt das Wasser die Poren und Hohlräume, bis der Fasersättigungspunkt (FSP) erreicht ist. Dieses Wasser und das Wasser, das nach Erreichen des FSPs in das Lumen eindringt, wird als freies Wasser bezeichnet. Dieses Modell steht in Übereinstimmung mit einem Modell von Weise et al..<sup>[43]</sup> Ausgehend von feuchten Zellstoffproben stellten diese Autoren bestimmte Trockengehalte ein und bestimmten mittels DSC das non freezing bound water und das freezing bound water. Dabei stellten sie fest, dass beim langsamen Trocknen zunächst nur das freie Wasser entfernt wird. Das non freezing bound water wird erst ab Trockengehalten des gesamten Fasermaterials von ca. 60-70% entfernt. Bei diesen Trockengehalten ist kein freies Wasser mehr vorhanden. Ein ähnliches Ergebnis fanden auch Magne und Skau, die sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen aufnahmen.<sup>[29]</sup> Krause und Le Thi

fanden, dass eine Vortrocknung von Zellstofffasern auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30% keine Abnahme an gebundenem Wasser bewirkt.<sup>[68]</sup>

Henry bestimmte mit Mikrowellenspektroskopie die dielektrischen Werte von feuchten Zellstoffen im Verlauf einer Trocknung.<sup>[28]</sup> Er konnte zwischen freiem Wasser und gebundenem Wasser klare Unterschiede in den dielektrischen Werten messen. Außerdem war es ihm möglich, eine Korrelation zwischen den aus BET-Messungen bestimmten Wasser-Monolayern (primär gebundenes Wasser) sowie Wasser-Multilayern (sekundär gebundenes Wasser) und den dielektrischen Werten zu erstellen.

## 2.2.2 Charakterisierung der Faserstoffe

In einem ersten Schritt sind die von den eingesetzten Fasern herrührenden Einflussfaktoren auf die Trocknung zu bestimmen. Diese Faktoren sind zum einen von der Art des Faserstoffes und zum andern von dem Mahlgrad abhängig. Die folgenden Punkte, die bei der Trocknung von Interesse sind, wurden untersucht:

- Morphologie des Fasermaterials:
  - Zusammensetzung des Stoffes (Faser- und Feinstoffanteile)
  - Faserdimensionen (Länge, Dicke, Wandstärke)
- Spezifische Oberfläche
- Gesamtporenvolumen
- Chemischer Charakter der Oberfläche

### 2.2.2.1 Morphologie des Fasermaterials

Die Fasermaterialien weisen je nach Holzsorte und Aufbereitungsart unterschiedliche Faserlängenverteilungen auf. Man kann grob zwischen Nadelholzzellstoffen mit hohem Langfaseranteil und Laubholzzellstoffen mit eher hohem Kurzfaseranteil unterscheiden. Für Holzstoffe ist, unabhängig von den eingesetzten Hölzern, ein hoher Feinstoffanteil zu verzeichnen. Des Weiteren beeinflussen z.B. Art und Dauer der Mahlung die Längenverteilung der Fasern.

Um Rückschlüsse auf die Einflüsse der Faserstoff- und Feinstoffanteile auf die Trocknung ziehen zu können, wurden die gemahlenen Zellstoffproben und der Holzstoff mit einem Haindl-McNett-Fraktionator in Anlehnung an Zellcheming-

Merkblatt V/1.4/86 fraktioniert.<sup>[69]</sup> Eine schematische Darstellung dieser Apparatur ist in Abbildung 2.16 gezeigt.

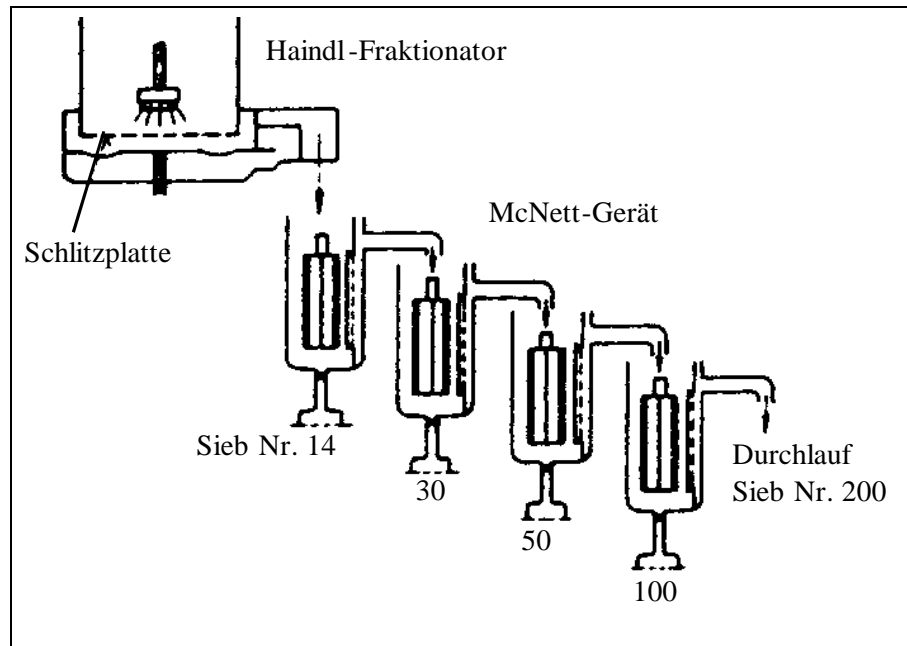


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Haindl-McNett-Apparatur zur Fraktionierung von Faserstoffen

Mit der Filtration durch Siebe mit unterschiedlicher Maschenweite werden die einzelnen Faserfraktionen zurückgehalten. Die Fasern, die von den Sieben mit einer Maschenweite von 14 und 30 mesh (Maschen pro inch) zurückgehalten werden, werden als Langfaserfraktionen bezeichnet. Fasern, die von den beiden feineren Sieben (50 und 100 mesh) zurückgehalten werden, werden den Kurzfasern zugeordnet und der Rest, der alle Siebe passiert, wird als Feinstoff bezeichnet. In Tabelle 2.6 sind die Abmessungen zusammengestellt.

Tabelle 2.6: Faserfraktionen mit dem McNett-Fraktionator

Faserstoff	Langfaserstoff		Kurzfaserstoff		Feinstoff
Mesh	14	30	50	100	Überlauf
Maschenweite [mm]	1,3	0,59	0,30	0,15	-
Faserlänge [mm] <sup>[70]</sup>	> 2,7	> 1,8	> 1,2	> 0,7	< 0,7

Mit der Faserfraktionierung kann eine mittlere Faserlänge bestimmt werden. Um aber detaillierte Informationen über die Fasermorphologie zu gewinnen, kann man die

Lichtmikroskopie einsetzen. Die Faserlänge lässt sich durch Ausmessen der Einzelfasern ermitteln. Die Bestimmung wird aber durch Faserkräuselung (Curl) und Knicke, die die Fasern bei der Herstellung und Aufbereitung erhalten, erschwert. Dieses manuelle Verfahren ist sehr zeitaufwändig und aufgrund des geringen Probenumfangs für Fehler anfällig.

1982 wurde ein automatisches Messsysteme entwickelt, welche die Bestimmung der Faserlänge erleichterten. Bei diesem Messverfahren wird eine stark verdünnte Faserstoffsuspension durch eine Kapillare gepumpt, so dass jeweils nur eine Faser die Kapillare passiert. Die Fasern werden optisch analysiert.<sup>[71]</sup> Eine schematische Darstellung der Messzelle des eingesetzten Fiberlab-Geräts ist in Abbildung 2.17 gezeigt.

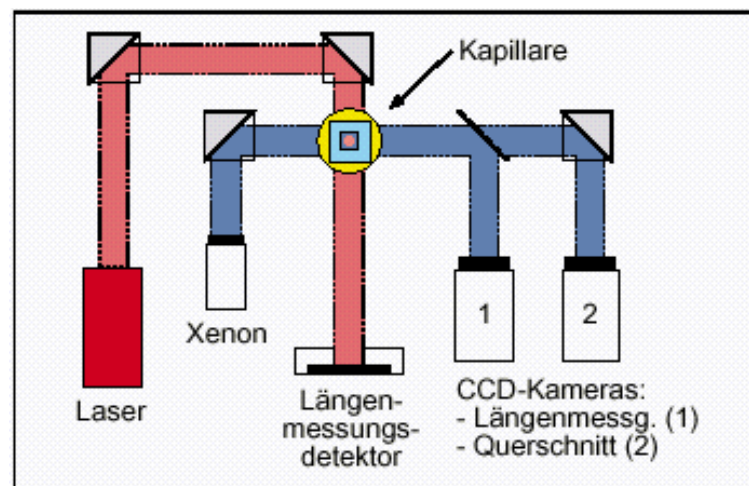


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der Messzelle des Fiberlab von Metso Automation

Folgendes Messprinzip liegt zu Grunde: Eine Durchfluss-Messzelle aus Glas wird senkrecht zur Durchflussrichtung mit polarisiertem Laserlicht durchstrahlt. Befinden sich keine Fasern in der Kapillare, dann gelangt kein Licht durch den zweiten gekreuzt angeordneten Polarisationsfilter (Analysator) und es wird kein Signal detektiert. Befindet sich aber eine Faser in der Kapillare, dann depolarisiert sie das Licht aufgrund der Doppelbrechung der Cellulose derart, dass es teilweise durch den zweiten Polarisationsfilter treten und mit dem Detektor gemessen werden kann. Die Längenmessung mit Laserlicht erfasst die Gegenwart einer Faser und überwacht ihren Verlauf durch die Kapillare. Wenn die Faser die Mitte des Optikbereichs erreicht, blitzt die Xenon-Lampe und ein Bild der Faser wird von den Querschnitts- und Längenmessungskameras erfasst.

Das Bild wird dann von der Bildverarbeitungssoftware verarbeitet und liefert die gemessene und projizierte Faserlänge, die Faserbreite und die Zellwanddicke sowie die Krümmung, den Querschnittsbereich und den Faservolumenindex.

Das Ziel der Faseranalyse sollte eine Abschätzung der zur Verfügung stehenden Faser-oberfläche und des Lumenvolumens sein. Die Abschätzung wurde aus den Rohdaten errechnet.

Die folgenden Annahmen wurden für die Abschätzung gemacht:

- Die Fasern sind in erster Näherung zylindrisch geformt.
- Die Faseroberfläche ist glatt und Oberflächen, die von Poren oder dem Lumen zur Verfügung stehen, werden nicht berücksichtigt.
- Das Lumen füllt die Faser komplett, d.h. das Lumenvolumen ist gleich dem Faservolumen abzüglich des von den Faserwänden eingenommenen Volumens.
- Feinstoffe werden als Zylinder ohne Innenhohlraum behandelt.

#### 2.2.2.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche gehört zu den Eigenschaften der Faserstoffe, die das Verhalten der Faser im feuchten und auch im trockenen Zustand beeinflussen. Sie kennzeichnet das Potential der Fasern, untereinander Wasserstoffbrücken auszubilden, die hauptsächlich die Festigkeit des Papiergefüges wie z.B. Berst- und Zugfestigkeit beeinflussen. In feuchtem Zustand ist das Bindungsvermögen von Wasser an der Faseroberfläche interessant. Über den Zusammenhang zwischen Mahlung und spezifischer Oberfläche liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor. Sie beschäftigen sich mit der Korrelation zwischen der Oberfläche der Faserstoffe und den Festigkeits-eigenschaften der erzeugten Papiere. In den letzten Jahren rückte das Adsorptions-verhalten von polymeren Additiven an die Oberfläche in den Vordergrund. Erhard untersuchte den Einfluss der Faseroberfläche auf die Wirkungsweise der Additive und auf die resultierenden Papiereigenschaften.<sup>[72]</sup> Elstner betrachtete den Einfluss mehrfacher Trocknung als Modell für Recycling auf die Faseroberfläche und Adsorption von kationischen Polymeren.<sup>[73]</sup>

Die Aspekte der Einflüsse der spezifischen Oberfläche auf die Trocknungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Veränderungen durch Additive sind bis jetzt nur wenig beleuchtet.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Faserstoffen sind verschiedene Methoden aus der Literatur bekannt, die auf unterschiedlichen methodischen Grundlagen beruhen. Sie sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst.

*Tabelle 2.7: Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Faserstoffen*

<b>Methodische Grundlage</b>	<b>Zustand des Faserstoffs bei der Prüfung</b>	<b>Oberfläche gemäß Referenz-Definition</b>	<b>Referenz</b>
<b><i>Durchströmungsmethoden</i></b>			
Filtration	wassergequollen	äußere Oberfläche	[74, 75]
Flüssigkeitspermeation	wassergequollen	hydrodynamische äußere Oberfläche	[76, 77]
Sedimentation	wassergequollen	äußere Oberfläche	[78]
<b><i>Adsorptionsmethoden</i></b>			
Makromoleküle	wassergequollen	innere Oberfläche	[66]
Farbstoffe	wassergequollen	äußere Oberfläche	[79]
Stickstoff	ofen- & luftgetrocknet	ungebundene äußere Oberfläche	[80, 81]
	gefriergetrocknet	innere Oberfläche	
Silbernitrat	wassergequollen	äußere Oberfläche	[82]
<b><i>Optische Methoden</i></b>			
Trübung (Transmission)	wassergequollen	optisch aktive bzw. äußere Oberfläche	[83, 84]

Da Wechselwirkungen zwischen Faserstoffen und chemischen Additiven im papiertechnologischen Prozess im wässrigen Medium stattfinden, werden Methoden, die die Oberflächen wassergequollener Fasern bestimmen, bevorzugt. Von diesen Prüfmethoden sind die Permeabilitätsmethode und die Filtration am besten geeignet.

Für die eigenen Untersuchungen wurde die Permeabilitätsmethode herangezogen. Die Grundlagen für diese Methode beruhen auf den Gesetzmäßigkeiten für laminar durchströmte, poröse Materialien. Roberts und Mason haben diese auf Faserstoffe



übertragen.<sup>[77]</sup> Es wird der Durchdringungswiderstand eines Faservlieses mit definierten Abmessungen und zunehmender Dichte bestimmt.

Die durchströmende Menge Flüssigkeit ist abhängig von der spezifischen Oberfläche des Vlieses, so dass sie aus den Messwerten abgeleitet werden kann. Die Basis der Berechnung ist das Darcy'sche Gesetz, welches den Durchfluss von Gasen oder Flüssigkeiten durch poröse Medien beschreibt:

*Gleichung 2.7: Darcy'sche Permeabilitätsgleichung*

$$\dot{q} = \frac{K \cdot A \cdot \Delta p}{\eta \cdot d}$$

mit:

$\dot{q}$ :	Durchmenge [m <sup>3</sup> /s]
$K$ :	Permeabilitätskoeffizient [m <sup>2</sup> ]
$A$ :	Vliesfläche [m <sup>2</sup> ]
$\Delta p$ :	hydrostatische Druckdifferenz [N/m <sup>2</sup> ]
$\eta$ :	dynamische Viskosität der Flüssigkeit [Ns/m <sup>2</sup> ]
$d$ :	Vliesdicke [m]

Der Permeabilitätskoeffizient  $K$  wird durch den Aufbau des Netzwerkes determiniert. Man kann die Durchflussrate bei laminaren Strömungsbedingungen für ein idealisiertes Netzwerk, das von zylindrischen Kapillaren durchzogen ist, die parallel zur Strömungsrichtung und äquidistant angeordnet sind, mit dem Hagen-Poiseuilleschem Gesetz wiedergeben:

*Gleichung 2.8: Hagen-Poiseuille'sches Gesetz*

$$\dot{q} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot N \cdot A \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot d}$$

mit:

$r$ :	Durchmesser der Kapillaren [m]
$N$ :	Anzahl der Kapillaren pro Flächeneinheit [1/m <sup>2</sup> ]

Die Porenstruktur kann dann über den Hohlraumanteil  $\varepsilon$  in einer Vliesvolumeneinheit dargestellt werden:

*Gleichung 2.9: Hohlraumanteil pro Volumeneinheit*

$$\varepsilon = \pi \cdot r^2 \cdot N$$

$\varepsilon$  entspricht der für Wasser zugänglichen Oberfläche einer Volumeneinheit  $2 \cdot \pi \cdot r \cdot N$ , die  $1 - \varepsilon$  Anteile an Feststoff enthält. Diese Oberfläche  $S_o$  kann mit Gleichung 2.10 beschrieben werden:

*Gleichung 2.10: Zugängliche Oberfläche einer Volumeneinheit*

$$S_o = \frac{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N}{(1 - \varepsilon)}$$

Kombiniert man die Gleichung 2.7 bis Gleichung 2.10, erhält man eine spezielle Form der Konzeny-Carman-Gleichung:

*Gleichung 2.11: Konzeny-Carman-Gleichung*

$$K = \frac{1}{2S_o} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$$

Zur Übertragung auf reale, komplizierte Netzwerksysteme mit unterschiedlich großen und geformten Kapillaren, die nicht parallel der Strömungsrichtung ausgerichtet und möglicherweise untereinander verbunden sind, wird ein Formfaktor  $k$  eingeführt. Für Fasermaterialien wie Baumwolle, Wolle oder Rayon wurde ein empirisch ermittelter Formfaktor  $k$  von 5,55 verwendet. Die Arbeiten von Weil und Weiß ergaben, dass dieser Formfaktor auch für gemahlene Zellstoffe anwendbar ist, solange die Dichte des Vlieses zwischen 0,15 und 0,2 g/cm<sup>3</sup> liegt.<sup>[85]</sup> Der Hohlraumanteil  $\varepsilon$  eines Zellstoffvlieses kann aufgrund des nicht bekannten Quellungszustands nicht aus Vliesdichte und -masse berechnet werden. Durch Einführen des effektiven Volumens der gequollenen Fasern  $v$  und der Stoffkonzentration  $c$  kann der Hohlraumanteil ermittelt werden:

*Gleichung 2.12: Hohlraumvolumenanteil pro effektivem Volumen*

$$\varepsilon = 1 - v \cdot c$$

Bezieht man das effektive Volumen auf die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $S_o$ , erhält man die spezifische Oberfläche  $S_w$  pro Menge Faserstoff:

*Gleichung 2.13: Spezifische Oberfläche  $S_w$*

$$S_w = v \cdot S_o$$

Setzt man in Gleichung 2.11 die Gleichungen für das Hohlraumvolumen und die spezifische Oberfläche  $S_w$  ein und formt um, erhält man:

*Gleichung 2.14: Umformung der Konzeny-Carman-Gleichung*

$$(K \cdot c^2)^{1/3} = \left( \frac{1}{5,55 \cdot S_w^2} \right)^{1/3} \cdot (1 - v \cdot c)$$

Für die Permeabilitätsmethode wird der Durchdringungswiderstand  $R_p$  bezogen auf die Vliesdichte angewendet:

*Gleichung 2.15: Berechnungsgleichung für die Permeabilitätsmethode*

$$\left( \frac{c}{R_p} \right)^{1/3} = \left( \frac{1}{5,55 \cdot S_w^2} \right)^{1/3} \cdot (1 - v \cdot c)$$

$$\text{mit } R_p = \frac{1}{c \cdot K} = \frac{A^2 \cdot \Delta p}{\eta \cdot m \cdot \dot{q}}$$

$\dot{q}$ :	Durchflussmenge [m <sup>3</sup> /s]
$K$ :	Permeabilitätskoeffizient [m <sup>2</sup> ]
$A$ :	Vliesfläche [m <sup>2</sup> ]
$\Delta p$ :	hydrostatische Druckdifferenz [N/m <sup>2</sup> ]
$\eta$ :	dynamische Viskosität der Flüssigkeit [Ns/m <sup>2</sup> ]
$c$ :	Vliesdichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$m$ :	Vliesmasse [kg]
$R_p$ :	Durchdringungswiderstand [m/kg]
$S_w$ :	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /kg]
$v$ :	spezifisches Volumen [m <sup>3</sup> /kg]

In Abbildung 2.18 ist die graphische Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des spezifischen Volumens dargestellt.

Die Steigung der Regressionsgeraden, die durch bei verschiedenen Vliesdichten berechneten Werten des Durchdringungswiderstandes gelegt wurde, entspricht der spezifischen Oberfläche  $S_w$  und der Y-Achsenabschnitt dem spezifischen Volumen  $v$ .

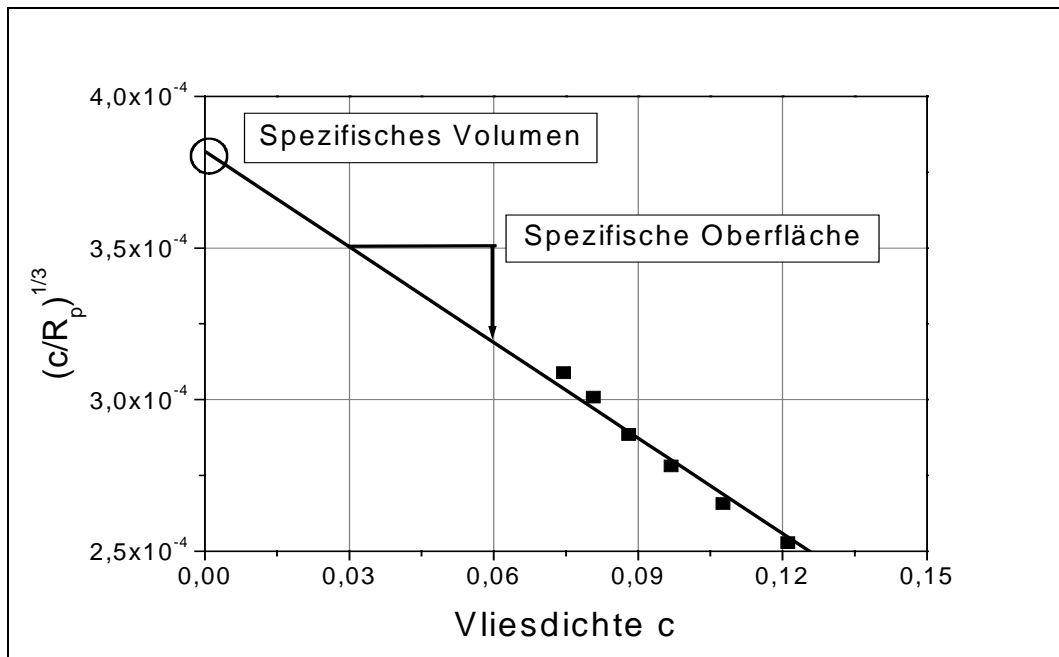


Abbildung 2.18: Graphische Bestimmung des spezifischen Volumens und der Oberfläche mit der Permeabilitätsmethode

### 2.2.2.3 Gesamtporenvolumen

Die bei der Papierherstellung verwendeten Fasermaterialien stellen poröse Systeme dar. Ein Teil der Poren ist naturbedingt, der Großteil der Poren von Zellstoffen rührt von Aufschluss und Bleiche her.

Mahlung und Trocknung können dieses Porensystem verändern.<sup>[66, 73]</sup> Geladene Polymere können in Abhängigkeit von ihrem hydrodynamischen Volumen und ihrer Ladung in diese Hohlraumsysteme eindringen und dort adsorbiert oder durch Kapillarkräfte zurückgehalten werden.

Zur Bestimmung des Porengesamtvolumens gequollener Faserstoffe stehen zwei Methoden zur Wahl:

- Ausschlussmethode
- Wasserrückhaltevermögen (WRV)

Die Ausschlussmethode („Non solute water“-Methode) beruht auf dem Eindringen von Makromolekülen, im speziellen Fall von Dextranen mit enger Molmassenverteilung, in die mit Wasser gefüllten Poren. Mit dieser Methode ist neben dem Porenvolumen auch die Porengrößenverteilung ermittelbar. Man kann die Ausschlussmethode als inverse Größenausschlusschromatographie betrachten.

Einer Faserstoffsuspension mit genau bestimmtem Wasseranteil wird eine Dextranlösung bekannter Konzentration und Molmasse zugesetzt. Die Dextranmoleküle dringen in die Hohlräume ein und die Lösung verarmt an diesen.

Man unterscheidet drei Fälle:

1. Alle Poren sind den Dextranen zugänglich, d.h. die sich einstellende Konzentration der zugesetzten Dextranlösung ist maximal verdünnt. Man bezeichnet diese als theoretische Konzentration
2. Ein Teil der Poren ist aufgrund des hydrodynamischen Volumens der Dextrane für diese nicht zugänglich, so dass dieser Teil des Porenwassers nicht an der Verdünnung der Lösung beteiligt ist. Aus dem Unterschied der Konzentration der Lösung zur theoretischen Konzentration kann das für die betreffende Dextranfraktion unzugängliche Porenvolumen berechnet werden
3. Sind durch die Größe der Moleküle keine Poren zugänglich, ist aus der Differenz der gemessenen und der theoretischen Konzentration das Gesamtporenvolumen zu errechnen

Zur besseren Erfassung der Konzentrationen kann ein Farbstoff in das Dextranmolekül eingeführt werden.

Bei der Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wird eine Faserprobe unter definierten Bedingungen gequollen, zerfasert und zentrifugiert. Die Differenz des Gewichts der abgeschleuderten und der bei 105 °C getrockneten Probe ist das Restwasser. Man erhält den WRV-Wert, in dem man das Restwasser auf die ofentrockene Probenmasse bezieht.

Der erhaltene WRV-Wert stellt keine exakt definierte strukturelle Größe dar, da es kaum möglich ist, das gesamte Oberflächenwasser und das zwischen den Fasern und Feinstoffen eingelagerte Wasser abzuschleudern. Man kann aber davon ausgehen, dass der überwiegende Teil des Restwassers aus Quellwasser besteht, so dass die gewonnenen Werte untereinander vergleichbar sind und relative Strukturänderungen erfassbar sind.

Der Vergleich beider Methoden von Le Thi und Elstner zeigte eine gute Übereinstimmung der gewonnenen Ergebnisse, wobei die Ausschlussmethode ein differenzierteres Bild des Gesamtporenvolumens wiedergibt.<sup>[66, 73]</sup>

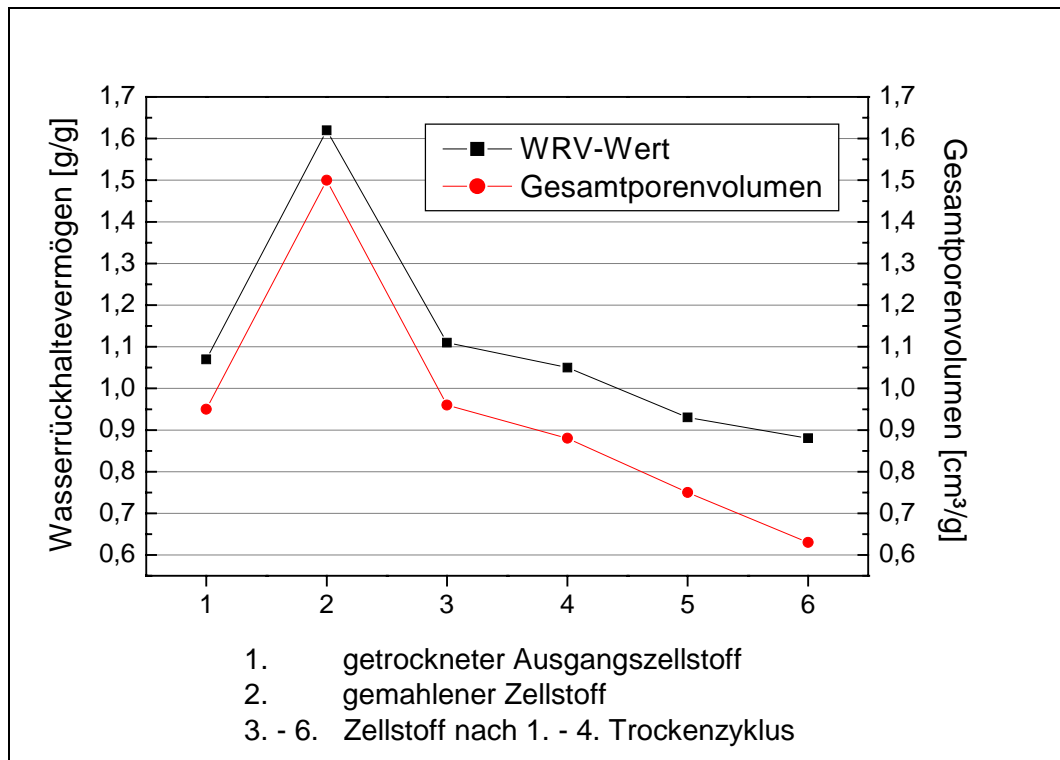


Abbildung 2.19: Vergleich von WRV und Gesamtporenvolumen beim Rezyklieren <sup>[73]</sup>

#### 2.2.2.4 Carboxylgruppengehalt

Der Gehalt an Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen in den Zell- und Holzstoffen sollte für das Adsorptionsvermögen von kationischen Additiven und auch von Wasser von Bedeutung sein.

Ein kleiner Teil der Carboxylgruppen ist schon in den in den Fasern enthaltenen Polyosen vorhanden, der Großteil wird aber während der Kochung und der Bleiche erzeugt.

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Carboxylgruppen bekannt. Sie sind im Wesentlichen in drei Gruppen zu unterteilen:

- Decarboxylierung
- Quantitative Salzbildung
- Titrationen

Die Decarboxylierung, die aus der Zuckeranalytik bekannt ist, beruht auf der quantitativen Abspaltung von CO<sub>2</sub> bei Erhitzen der Probe mit Salzsäure.

Die quantitative Versalzung der Carboxylgruppen wird durch einen Ionenaustausch mit bestimmten Kationen, z.B. Methylenblau, erzielt. Bei der direkten Bestimmung werden die Kationen wieder abgelöst und bestimmt. Bei der indirekten Methode wird die Verarmung der Maßlösung an den Austauschkationen bestimmt. Eine der indirekten Methoden ist das Farbaufnahmevermögen von Davidson, welches hier in modifizierter Form eingesetzt wurde.<sup>[86]</sup>

Die Titrationsmethode ist eine Säure-Base-Titration. Die Carboxylgruppen werden durch Entsalzen in ihre Säureform überführt und danach direkt oder indirekt titriert.

Des Weiteren kann der Carboxylgruppengehalt durch Polyelektrolyttitration bestimmt werden. Mit dieser Methode können aber nur die Gruppen erfasst werden, die dem Polyelektrolyten zugänglich sind. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass zwei nahe benachbarte, saure Gruppen von einem Polyelektrolytsegment überdeckt werden können, so dass kein striktes stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Ladungen am Faserstoff und am Analyten besteht.

### 3 Ergebnisse und Interpretation

#### 3.1 Vorgehensweise bei den eigenen Untersuchungen

Um ein besseres Verständnis der Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen in der Trockenpartie zu gewinnen, reichen die praktischen Erkenntnisse nicht aus, die man auf Papiermaschinen gesammelt hat. Die gewonnenen Daten, z.B. in Form von Energiebedarf pro Tonne, sind eine Antwort einer Funktion mit einer Vielzahl von Parametern. Diese Parameter können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Maschinen- und prozessbedingte Faktoren
- Stoffbedingte Faktoren
- Additivbedingte Faktoren

In der Praxis interagieren und überdecken sich diese Faktoren, so dass sie sehr schlecht separierbar sind. Bedenkt man zusätzlich die sich unterscheidenden Bauweisen der Papiermaschinen und der wenig charakterisierten Stoffsysteme, sind direkte Vergleiche der einzelnen Ergebnisse nicht möglich. Es lassen sich allenfalls grobe Trends herausarbeiten.

Im Hinblick auf maschinentechnische Einflussfaktoren gibt es eine Reihe von Untersuchungen, deren Fokus bisher primär auf der Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit und der Produktqualität lag. Ein Großteil der Versuche zur Erzielung solcher Verbesserungen ist nicht systematisch geplant, sondern folgt einer „trial-error“-Strategie. Ähnliches gilt für die Faserstoffe und Füllstoffe.

In der Arbeit sollten durch Reduzierung der Einflussgrößen schrittweise Informationen über die Wirkung insbesondere der stofflichen Trocknungsfaktoren gewonnen werden, die mit den zur Verfügung stehenden Labormethoden zugänglich sind. Mit einfachen Faserstoffsystemen sollten die Einflüsse der Fasermaterialien bezüglich Art und Aufbereitung betrachtet werden. Um eine Aussage darüber treffen zu können, wie gut bzw. wie schnell Fasermaterialien trockenbar sind, ist es notwendig, diese umfassend zu charakterisieren. Von Interesse sind die durch die Mahlung entwickelten morphologischen Eigenschaften, insbesondere die zur Verfügung stehende Oberfläche und das Volumen des Faserlumens. Von gleicher Bedeutung ist das Wasserrückhaltevermögen der Fasern bei mechanischer Entwässerung. Auf Basis dieser Daten sollten dann die Effekte der Füllstoffe und der chemischen Additive auf das Trocknungsverhalten bestimmt und erklärt werden.



## 3.2 Die Faserstoffe

### 3.2.1 Wirkung der Mahlung bzw. des Aufschlagens auf die Fasermaterialien

Als Basis der Untersuchung wurde eine Auswahl von Faserstoffen verwendet, die bei der Papierherstellung eingesetzt werden. Das Hauptaugenmerk wurde auf Primärfasern gerichtet. Als Vertreter dieser Faserstoffe wurde ein Fichtensulfatzellstoff (FiSa), ein Buchensulfitzellstoff (BuSi) und ein thermomechanisch erzeugter Holzstoff aus Fichte (TMP) untersucht. In Abbildung 3.1 ist die Entwicklung des Mahlgrades der Zellstoffe dargestellt.

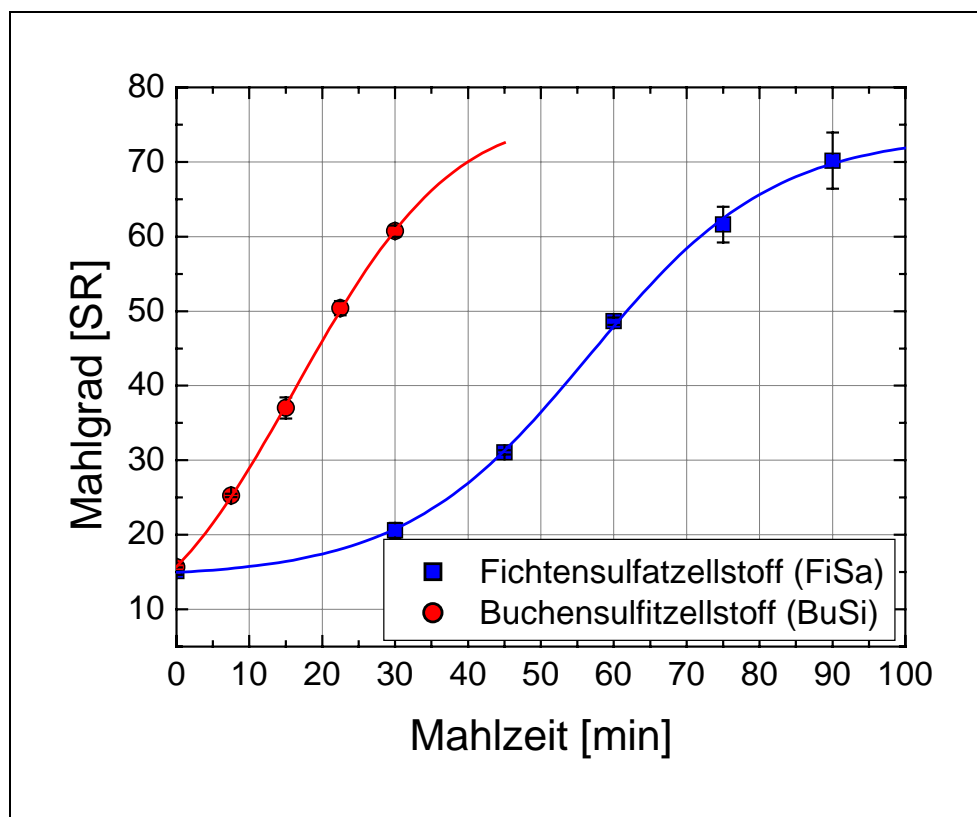


Abbildung 3.1: Mahlgradentwicklung der eingesetzten Zellstoffe (Mahlung in der Jokro-Mühle)

Die Zellstoffe wurden mit der Jokro-Mühle auf 20, 40 und 60 Schopper-Riegler (SR) gemahlen. Der Holzstoff wurde nur im Desintegrator aufgeschlagen und hatte dann einen Schopper-Riegler-Wert von 69. Die Aufschlagzeit, die zwischen 20 und 60 min lag, hatte keinen nennenswerten Einfluss auf den Mahlgrad.

### 3.2.2 Charakterisierung der Faserstoffe

Um die Einflussfaktoren der Faserstoffe auf die Trocknung einschätzen zu können, ist es notwendig, die eingesetzten Faserstoffe so genau wie möglich zu charakterisieren. Von Interesse sind neben der Herkunft, von der die chemische Zusammensetzung abhängt, in erster Linie morphologische Eigenschaften, wie z.B. die Zusammensetzung der Faserstoffe in Langfaser-, Kurzfaser- und Feinstoffanteil oder die spezifische Faseroberfläche, welche die Wasseraufnahme wesentlich bestimmen.

#### 3.2.2.1 Fraktionierung der Faserstoffe

Durch Fraktionierung nach Bauer-McNett wurde die Zusammensetzung der eingesetzten Faserstoffe im Hinblick auf die Länge ihrer Fasern ermittelt. In Abbildung 3.2 sind die Verteilungen der Faser-Siebfraktionen der beiden Zellstoffarten dargestellt. Abbildung 3.3 zeigt die Fraktionen des thermomechanisch erzeugten Holzstoffes. Die angegebenen Anteile geben die Menge des Faserstoffs wieder, der von dem Sieb mit der Maschenzahl (Mesh) zurückgehalten wird. Der Feinstoff ist der Anteil des Faserstoffs, der durch das feinste Sieb (Mesh 100) durchläuft. Er wird aus der Differenz der eingesetzten und der zurückgehaltenen Fasermenge berechnet.

Man kann gut zwischen dem langfasrigen Fichtenzellstoff und dem kurzfasrigen Buchenzellstoff unterscheiden. Mit steigender Mahlung der Zellstoffe beobachtet man erwartungsgemäß eine Abnahme der Langfaserfraktionen und eine Zunahme der Kurzfaserfraktionen sowie des Feinstoffanteils. Die Jokro-Mahlung ist eine schonende Art der Mahlung, welche die Faser relativ wenig kürzt.

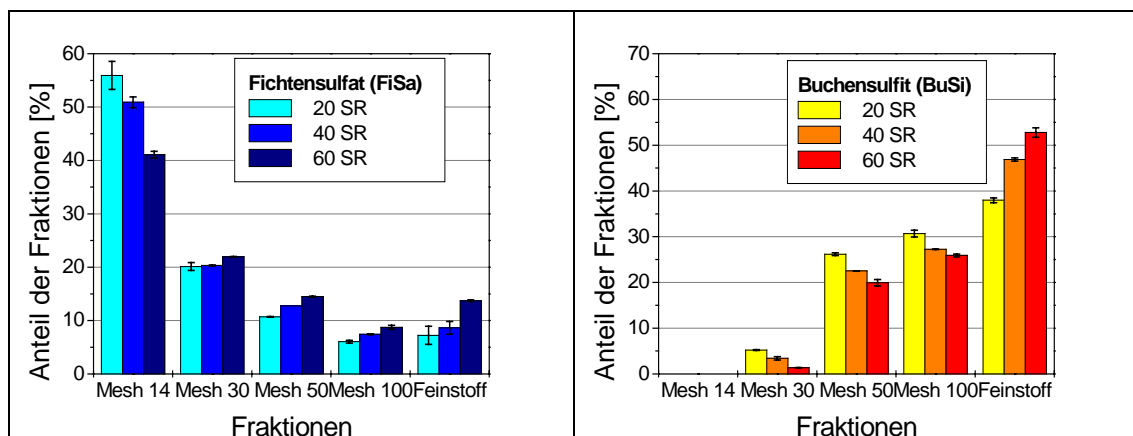


Abbildung 3.2: Faserlängenverteilungen der unterschiedlich stark gemahlenen Fichtensulfat- und Buchensulfitzellstoffen nach der McNett-Fraktionierung

Bei der Mahlung des Fichtensulfatzellstoffs beobachtet man eine Verringerung der Langfaserfraktion (Mesh 14) und gleichzeitig eine Zunahme des Kurzfaser- und des Feinstoffanteils. Die Abnahme der Langfaserfraktion ist einerseits auf die Kürzung der Fasern und andererseits auf eine Erhöhung der Faserflexibilität zurückzuführen, wodurch die Fasern die Siebe leichter passieren können. Bei dem aus kurzen Fasern bestehenden Buchensulfitzellstoff bewirkt die Mahlung einfach eine Zunahme des Feinstoffs auf Kosten der anderen Faserfraktionen (Abbildung 3.2).

Der thermomechanisch erzeugte Holzstoff weist zwei dominante Fraktionen auf, und zwar zum Einen die Langfaser- (Mesh 14) und zum Anderen die Feinstofffraktion, die wie in Abbildung 3.3 dargestellt, einen Anteil von 36 bzw. 41 % haben. Dies ist auf die eingesetzten Rohstoffe, Nadelhölzer, und das Herstellungsverfahren zurückzuführen.

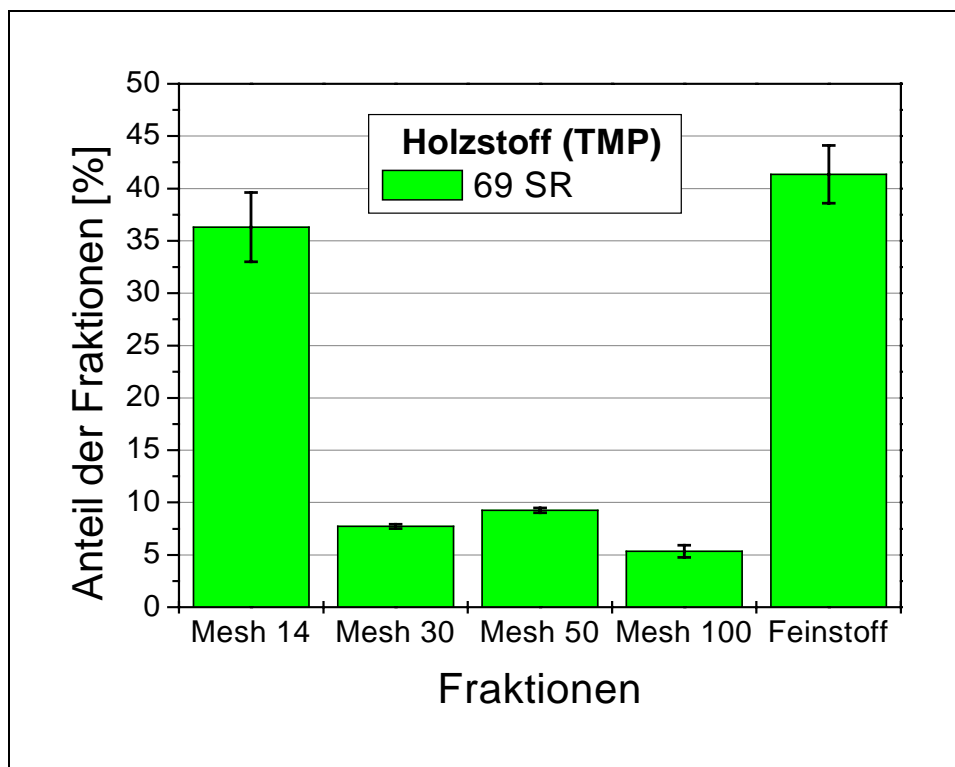


Abbildung 3.3: Ergebnisse McNett-Fraktionierung des Holzstoffs aus Fichte

Aus den Ergebnissen der Faserfraktionierung konnte eine mittlere Faserlänge errechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

### 3.2.2.2 Fasermorphologie

Mit Hilfe eines Fiberlab-Geräts wurden die Faserstoffe, die Gesamtproben und die gewonnenen Fraktionen der ungemahlenen und gemahlenen Zellstoffe sowie des Holzstoffs, optisch analysiert. In Abbildung 3.4 sind die Faserlängenverteilungen eines gemahlenen Fichtensulfatzellstoffs und Holzstoffs dargestellt.

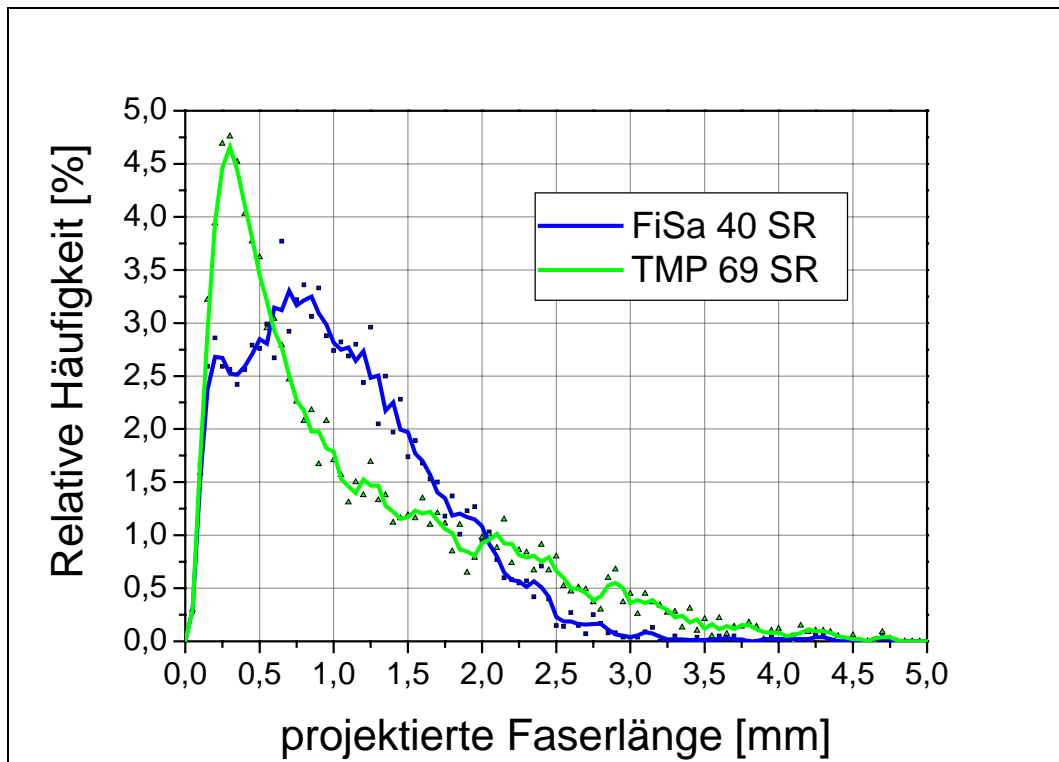


Abbildung 3.4: Faserlängenverteilung von gemahlenem Fichtensulfatzellstoff und Holzstoff

In Abbildung 3.5 sind die aus den Messungen des Fiberlab-Geräts ermittelten und aus den Ergebnissen der McNett-Fraktionierung berechneten mittleren Faserlängen dargestellt. Für die einzelnen Siebfraktionen der McNett-Fraktionierung sind mittlere Faserlängen in der Literatur veröffentlicht (s. Kapitel 2.2.2.1).<sup>[70]</sup> Die mittlere Faserlänge der Gesamtprobe ergibt aus der Summe der gewichteten Faserlänge der einzelnen Siebfraktionen. Man findet eine relativ gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden ermittelten Faserlängen.

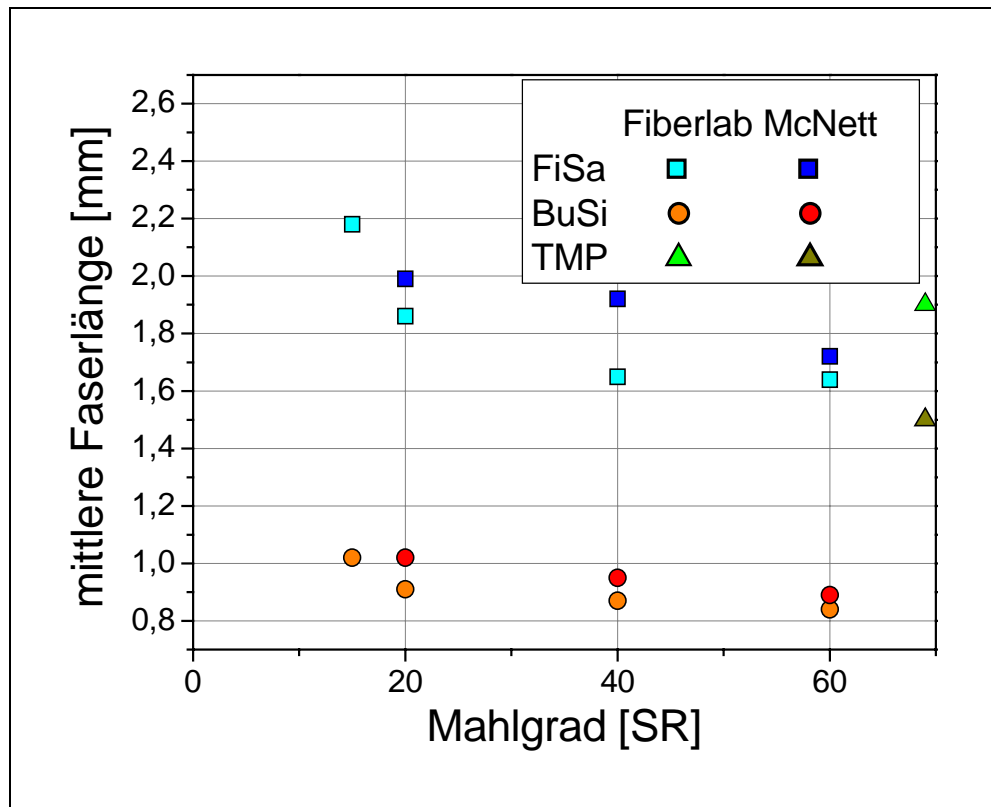


Abbildung 3.5: Mittlere Faserlänge der Faserstoffe, die mit dem Fiberlab-Gerät gemessen und aus der McNett-Fraktionierung berechnet wurden

Neben der mittleren Faserlänge wurden die Faserdicke, die Faserwandstärke und die Faserkräuslung (Curl) bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten sollte eine Abschätzung der Fasermorphologie, im Speziellen der Faseroberfläche und des Lumenvolumens, durchgeführt werden.

Für den ungemahlenden Sulfatzellstoff wurde eine gewichts-gewichtete mittlere Faserlänge von 2,18 mm, eine Faserdicke von 25,5  $\mu\text{m}$  und eine Wandstärke von 10,2  $\mu\text{m}$  gemessen. Durch die Mahlung reduzierte sich die mittlere Faserlänge bei 20 SR um 15 % und bei 40 SR um 25 %. Bei weiterer Mahlung auf 60 SR war keine weitere Faserkürzung zu beobachten. Betrachtet man die Entwicklung von Faserdicke und Wanddicken der Fasern, war eine kontinuierliche Abnahme zu verzeichnen (Abbildung 3.6).

Die Verringerung der Faserdimensionen bewirkte zum Einen die Erhöhung des Feinstoffanteils und zum Anderen sicher auch eine Vergrößerung der Faseroberfläche durch Fibrillierung. Diese gelartige Grenzschicht aus Fibrillen an der Faseroberfläche ist allerdings mit diesem Messverfahren nicht richtig erfassbar.

Der Buchensulfitzellstoff hatte vor der Mahlung eine gewichts-gewichtete mittlere Faserlänge von 1,02 mm, eine Dicke von 16,1  $\mu\text{m}$  und eine Wandstärke von 6,0  $\mu\text{m}$ . Mit der Mahlung nahm die Faserlänge kontinuierlich ab, die Faserdicke und Wanddicke veränderten sich im Gegensatz zum Fichtensulfatzellstoff nicht (Abbildung 3.6).

Der Holzstoff, der nicht mehr weiter gemahlen, sondern nur unterschiedlich lange desintegriert wurde, zeigte infolge der Desintegration keine signifikante Veränderung in Faserlänge, Dicke und Faserwanddicke (Abbildung 3.6).

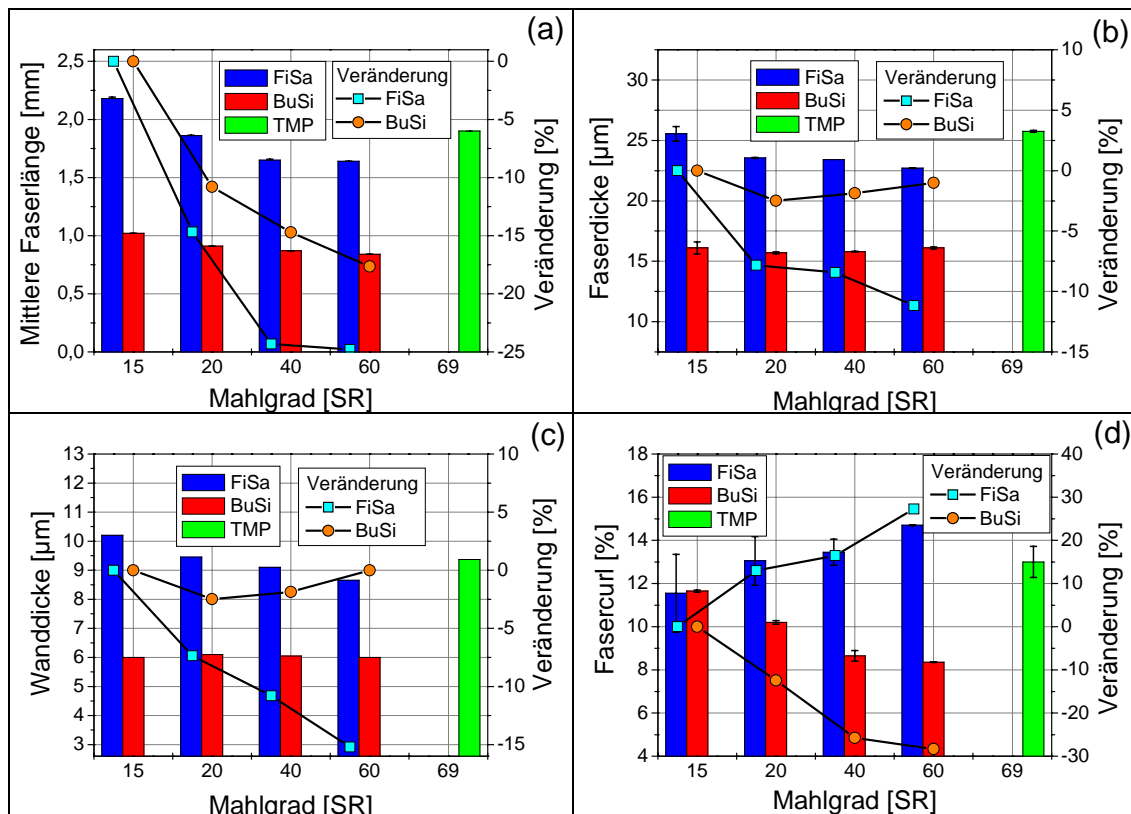


Abbildung 3.6: Faseranalyse mit dem Fiberlab-Gerät:  
Faserlänge (a), Faserdicke (b), Wanddicke (c) und Fasercurl (d)

Die Faserkräuslung (Curl) der beiden Zellstoffe entwickelte sich mit der Mahlung gegenläufig. Ausgehend von etwa 11,5 % nahm der Curl-Index des Buchensulfitzellstoffs um insgesamt 30 % ab, während er bei dem Fichtensulfatzellstoff um 30 % stieg.

Die Entwicklung der Kräuslung der Zellstoffe kann durch Veränderung der Faserbeschaffenheit erklärt werden. Durch den Abtrag der Faserwände des Fichtenzellstoffs werden die Fasern flexibler, so dass sie sich stärker krümmen können. Es ist davon auszugehen, dass hier auch schon die Struktur der Sekundärwand gelockert wurde, wodurch die Zellen leichter knicken können.

Bei dem Buchenzellstoff ist nur eine Faserkürzung zu beobachten, so dass durch die Mahlung eher eine „Glättung“ stattgefunden haben könnte. Die Sekundärwände der kompakteren Laubholzzellen wurden durch die von uns angewandte Malung offenbar kaum beschädigt.

Für Holzstoff wurde eine Faserkräuslung von 13 % gemessen. Wie auch bei den Messungen von Faserlänge und Faserdicke war bei längerem Dispergieren keine Änderung zu erkennen. Das Ziel der Faseranalyse sollte eine Abschätzung der zur Verfügung stehenden Faseroberfläche und des Lumenvolumens sein. Für eine Abschätzung waren die ermittelten Mittelwerte nicht geeignet, so dass beide Werte aus den Rohdaten errechnet werden mussten.

Die folgenden Annahmen wurden für die Abschätzung gemacht:

- Die Fasern sind in erster Näherung zylindrisch geformt.
- Die Faseroberfläche ist glatt und Oberflächen, die von Poren oder dem Lumen zur Verfügung stehen, werden nicht berücksichtigt.
- Das Lumen füllt die Faser komplett, d.h. das Lumenvolumen ist gleich dem Faservolumen abzüglich des von den Faserwänden eingenommen Volumens
- Feinstoffe werden als Zylinder ohne Innenhohlraum behandelt

Erschwerend für die Berechnung kam hinzu, dass durch die auf Bildanalyse basierende Messmethode zwar von allen Fasern die Länge, aber nur teilweise Dicke und Wandstärke erfasst werden konnten (Abbildung 3.7).

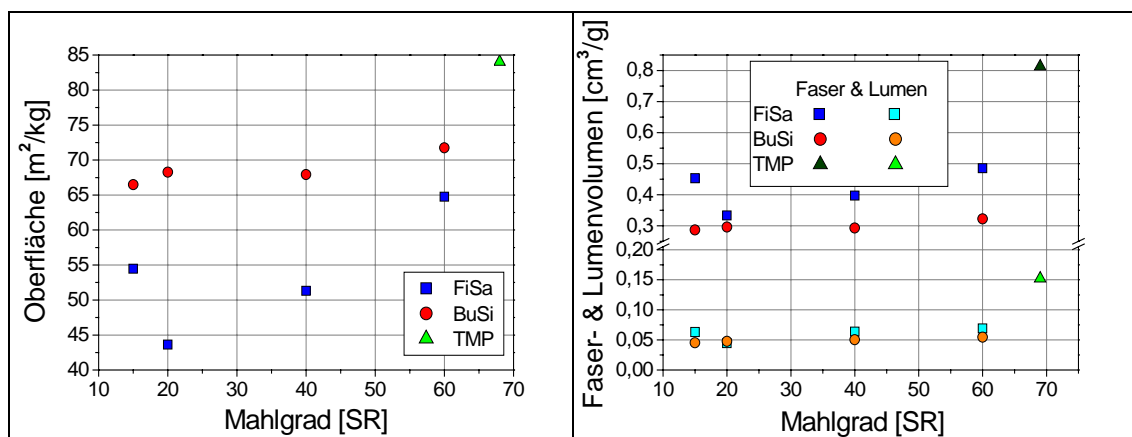


Abbildung 3.7: (Links) Aus der Faseranalyse der Faserstoffe geschätzte äußere spezifische Oberfläche und (rechts) das spezifische Faservolumen und Lumenvolumen

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der Abschätzung der Faseroberfläche, des Faser- und des Lumenvolumens dargestellt. Die auf diese Weise geschätzte äußere Oberfläche der Faserstoffe liegt weit unter den in der Literatur beschriebenen Werten von 1 bis 10 m<sup>2</sup>/g Faserstoff (s. Kapitel 2.2.2.1).<sup>[59, 74-77, 81, 87]</sup> Diese großen Abweichungen sind auf die Annahmen des Modells sowie der Unterbewertung des Feinstoffeinflusses zurückzuführen. Trotzdem lassen sich relative Aussagen über die Veränderungen der Faseroberfläche machen.

Für den Fichtensulfatzellstoff und den Holzstoff liefert das Modell plausible Ergebnisse. Mit steigendem Mahlgrad und dem damit verbundenen Anstieg des Feinstoffgehalts steigt die geschätzte Oberfläche. Das Modell scheint für den Buchensulfitzellstoff weniger geeignet, da mit steigendem Mahlgrad die Faseroberfläche nur geringfügig zunahm.

Das Modell scheint für die langfasrigen Nadelholzfasern recht gut zu passen, kann aber Kurzfasern nicht ausreichend beschreiben, um die Veränderungen der Oberfläche mit steigendem Mahlgrad darzustellen. Ebenfalls waren die aus dem Modell berechneten Faser- bzw. Lumenvolumina zu ungenau, um Zusammenhänge mit Trocknung oder mit Stoffkennzahlen wie dem Wasserrückhaltevermögen zu erkennen.

### 3.2.2.3 Spezifische Oberfläche

Die Abschätzung der Oberfläche über die Faseranalyse ist relativ ungenau. Um ein verfeinertes Bild der Faseroberfläche zu gewinnen, wurde eine literaturbekannte Bestimmungsmethode eingesetzt. Wie in Kapitel (s. Kapitel 2.2.2.2) beschrieben, wurde die Permeabilitätsmethode aufgrund ihrer besonderen Eignung für diese Fragestellung verwendet. Mit den gemessenen Filtrationswiderständen in Abhängigkeit von der Vliesverdichtung lässt sich die spezifische Oberfläche der Fasern durch Regression berechnen. Die Filtrationswiderstände lagen zwischen  $3 \cdot 10^6$  und  $180 \cdot 10^6$  cm/g.

Der Buchensulfitzellstoff bildet mit seinen kurzen, steifen Fasern einen homogenen, gering kompressiblen Filterkuchen mit guter Porosität aus. Dies ist an dem niedrigen Filtrationswiderstand, selbst bei hohem Mahlgrad, zu beobachten. Im Gegensatz dazu formt der Fichtensulfatzellstoff mit seinen langen, flexiblen und defibrillierten Fasern eine unregelmäßigere, kompressiblere Fasermatte, deren Filtrationswiderstand mit dem



Mahlgrad stark ansteigt. Der Holzstoff bildet durch seine langen, aber steiferen Fasern und dem hohen Feinstoffanteil einen relativ inhomogenen Filterkuchen aus.

Allgemein sind Faserstoffe, die einen hohen Entwässerungswiderstand aufgrund eines hohen Feinstoffanteils aufweisen, schlechter zu vermessen. Die Messungen sind mit einem höheren Fehler behaftet, zum Einen weil bei der Faserkuchenbildung Feinstoff verloren gehen kann und zum Anderen der Feinstoff eine gelartige Sperrschicht bilden kann, die einen überproportional hohen Filtrationswiderstand aufweist. In Abbildung 3.8 sind die aus den Filtrationswiderständen berechneten spezifischen Oberflächen dargestellt.

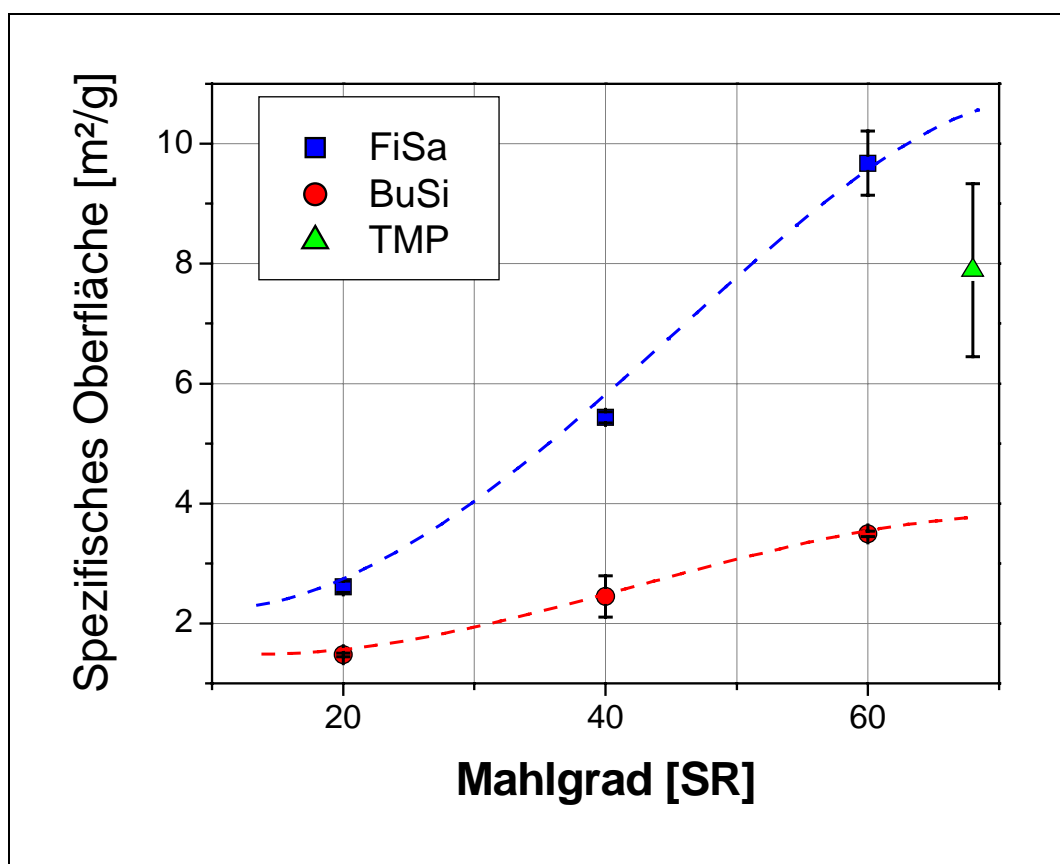


Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen Mahlgrad und der berechneten spezifischen Faseroberfläche

Verwendet man anstatt deionisierten Wassers eine Natriumchloridlösung zur Bestimmung, beobachtet man eine Verringerung der hydrodynamisch wirksamen, spezifischen Oberfläche der Faserstoffe. In Abbildung 3.9 sind die spezifischen Oberflächen der beiden Zellstoffe, die auf einen Mahlgrad von 40 Schopper-Riegler gemahlen wurden, sowie des Holzstoffs in deionisiertem Wasser und in einer 46 mM NaCl-Lösung dargestellt. Die wirksame Faseroberfläche verringert sich bei den

Zellstoffen um 10 bzw. 5 % und bei dem thermomechanisch erzeugten Holzstoff um etwa 25 %.

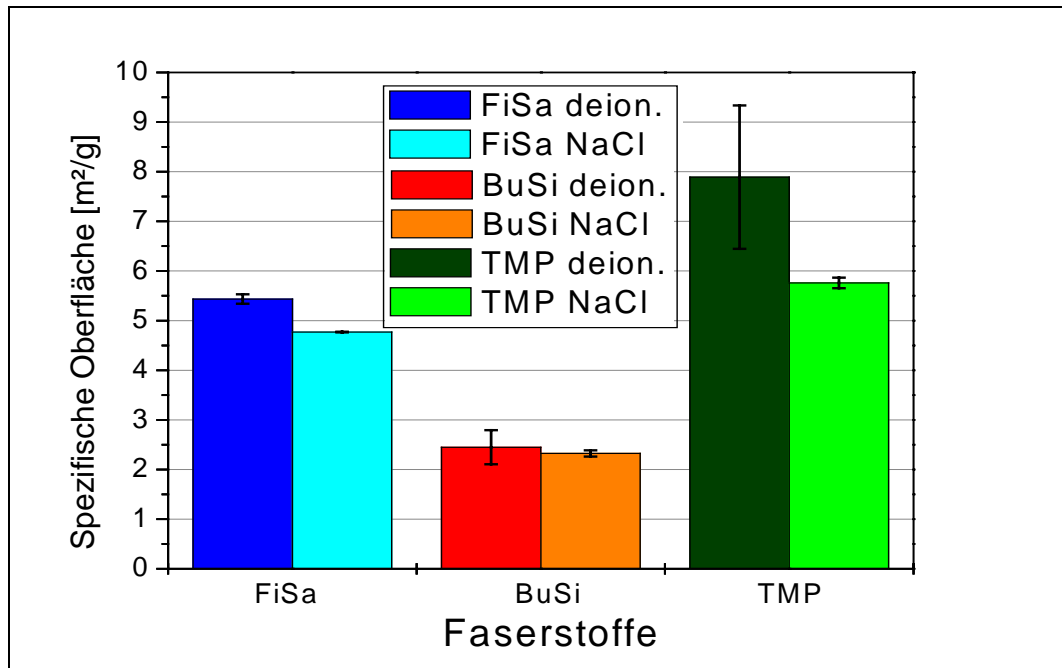


Abbildung 3.9: Einfluss von Elektrolyten (NaCl 46 mM) auf die spezifische Faseroberfläche

Die Reduktion der Oberfläche ist auf die entquellende Wirkung der gelösten Ionen zurückzuführen. Des Weiteren ist eine geringe flockende Wirkung der Kationen anzunehmen, die bei der Bildung des Filterkuchens zur Bildung von Kanälen führen kann und damit die Permeabilität heraufsetzt.

#### 3.2.2.4 Gesamtporenvolumen

Zur Abschätzung des Porenvolumens der wassergequollenen Faserstoffe wurde das Wasserrückhaltevermögen (WRV) verwendet, da dieses mit einem gegenüber der Ausschlussmethode geringeren apparativen Aufwand bestimmt werden konnte und ähnlich gute Ergebnisse lieferte (s. Kapitel 2.2.2.3). In Abbildung 3.10 sind die WRV-Werte der untersuchten Fasermaterialien zusammengestellt.

Das Wasserrückhaltevermögen, das in erster Linie ein Maß für das dem Wasser zugänglichen Porenvolumen bildet, nimmt mit der Mahlung zu. Der WRV-Wert stellt allerdings keine gut definierte Größe dar, da es durch Zentrifugieren kaum möglich ist, das gesamte Oberflächenwasser und das zwischen den Fasern und Feinstoffen

eingelagerte Wasser zu entfernen. Der überwiegende Teil des Restwassers besteht aber aus Quellwasser, so dass die gewonnenen Werte untereinander vergleichbar sind. Folgende Effekte sind für die Zunahme der WRV-Werte verantwortlich:

Bei der Mahlung wird durch die weitgehende Entfernung der Primärwand (P) und die Beschädigung bzw. teilweise Entfernung der Sekundärwand 1 (S1), die beide wenig quellbar sind, die Sekundärwand 2 (S2) freigelegt, welche einen höheren Anteil gut quellender, weniger hoch kristalliner Cellulose enthält. Weiterhin werden durch die Fibrillierung und das Schneiden von Fasern innere Poren zugänglich. Des Weiteren bietet der erzeugte Feinstoff mehr Anlagerungspunkte für Wasser an der Oberfläche und bindet einen Teil in den sich bildenden Agglomeraten.

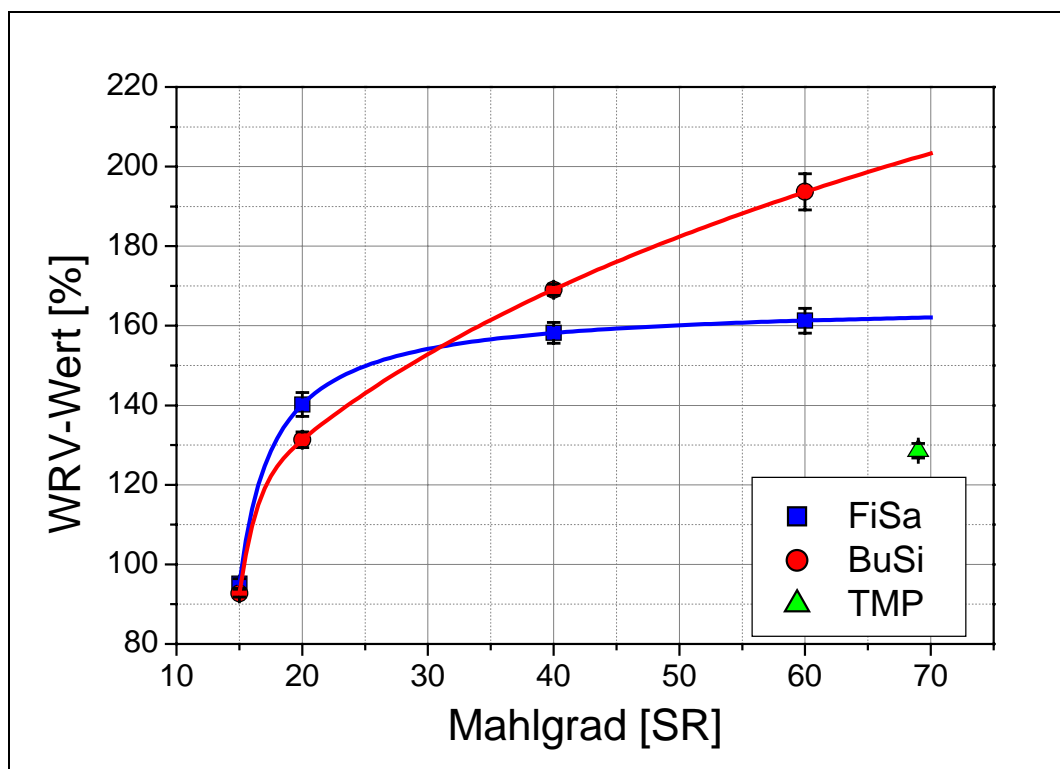


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen Mahlgrad der Faserstoffe und deren Wasserrückhaltevermögen

Bei den beiden Zellstoffen nimmt mit steigendem Mahlgrad erwartungsgemäß das Wasserrückhaltevermögen zu, wobei der Buchensulfitzellstoff durch den erzeugten höheren Feinstoffanteil einen WRV-Wert von 193 % erreicht. Der Sulfatzellstoff erzielt bei 60 SR einen Wert von 161 %. Betrachtet man die Zunahme des Wasserrückhaltevermögens bei einem Mahlgrad von 20 auf 60 SR um 20 % bei Fichtensulfatzellstoff

bzw. 65 % bei Buchensulfitzellstoff, findet man eine gute Korrelation mit der Zunahme des Feinstoffanteils.

Der Holzstoff (TMP) weist trotz des hohen Feinstoffgehalts von über 40 % mit 128 % ein relativ geringes Wasserrückhaltevermögen auf. Dies liegt an dem durch das Lignin bedingten hydrophoberen Feinstoff sowie an der weniger porösen Faserwandstruktur.

### 3.2.2.5 Gehalt an sauren Gruppen

Der Gehalt an sauren Gruppen (Carbon- bzw. Sulfonsäuresalze) wurde durch Adsorption von Methyleneblau an diesen Gruppen bestimmt. Diese wurde durch die Verarmung der Methyleneblau-Maßlösung im Filtrat indirekt bestimmt.<sup>[86, 88]</sup>

In Abbildung 3.11 ist der so ermittelte Gehalt an sauren Gruppen der Faserstoffe dargestellt.

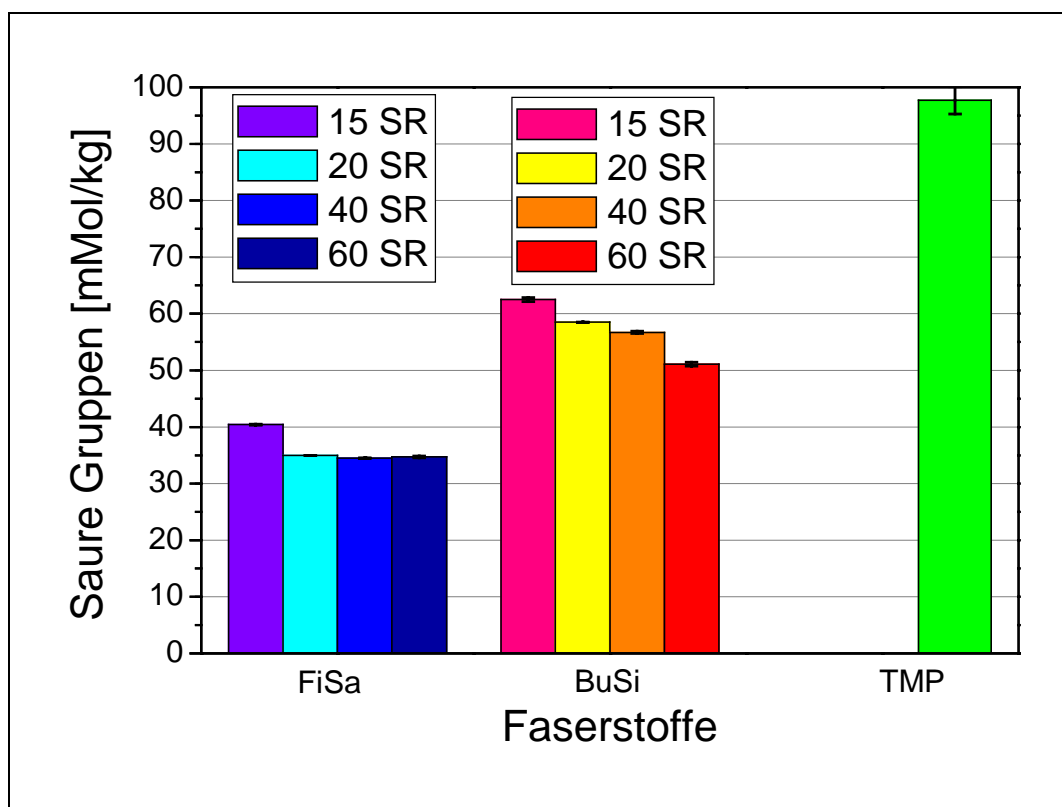


Abbildung 3.11: Einfluss der Mahlung der Faserstoffe auf deren Gehalt an sauren Gruppen

Man erkennt die durch die Herstellung bedingten Unterschiede der Faserstoffe. Der hohe Gehalt bei TMP ist mit dem Verbleib von Harzen und Hemicellulosen im

Faserstoff zu erklären. Bei dem Sulfitzellstoff rührt der Gehalt an sauren Gruppen überwiegend von der Rest-Ligninsulfonsäure und der Peroxidbleiche her.

Bei der Mahlung der Zellstoffe ist eine Abnahme der sauren Gruppen zu beobachten, was mit einem Austrag von Polyosen, die einen Großteil der Carboxylgruppen tragen, erklärt werden kann.

Einige Ergebnisse wurden durch direkte Titration mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) ergänzt, die ein Maß für den Gehalt an oberflächlich zugänglichen anionischen Gruppen darstellt.<sup>[89]</sup>

Die zugängliche Oberflächenladung liegt bei dem Zellstoff bei 25 % und bei dem Holzstoff bei 16 % des mit der Farbstoffadsorptionsmethode bestimmten Gehalts an sauren Gruppen (s. Tabelle 3.1). Diese Differenz ist mit der unterschiedlichen Größe der Analytmoleküle zu begründen. Das hochgeladene PDADMAC mit einem Molekulargewicht von 19000 g/mol bildet mit den anionischen Gruppen an der zugänglichen Oberfläche einen Symplex. Dabei werden aber, bedingt durch das Polymer, mehr kationische Ladungen zur Abschirmung eingesetzt. Auf der anderen Seite kann das Polymer anionische Gruppen in sehr kleinen Poren nicht erreichen.

*Tabelle 3.1: Oberflächenladung der Faserstoffe (Polyelektrolyttitration)*

Faserstoff	Mahlgrad [SR]	Oberflächenladung [mMoleq/kg]	Saure Gruppen [mMol/kg]
FiSa	40	- 8,25	34,6
TMP	69	- 16,22	98,2

### 3.3 Labormethode zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens

Um die Trocknungskinetik der Papier- und Faserstoffe zu untersuchen, wurde eine Labormethode entwickelt. Diese sollte folgende Vorgaben erfüllen:

- eine gute zeitliche Auflösung des Trocknungsverlaufs des Papiers
- die Variierbarkeit des Eingangszustandes des Papiers mit dem Ziel, die Bedingungen vor einer Trockenpartie nachzustellen

Das Kernstück der Methode ist eine registrierende Trockenwaage. Das Papier wird mit Infrarotstrahlung eines keramischen Flächenstrahlers getrocknet und die Gewichtsabnahme über die Zeit aufgezeichnet. Die zur Verfügung stehende Waage aber limitiert

die maximale Größe und das Gewicht der Proben. Geeignete Blattproben werden in einem Laborblattbildner hergestellt, wobei ein Formrahmen eingesetzt wird, um die vorgegebene Probengröße zu erhalten. Die Proben sollen ein Flächengewicht von  $80 \pm 5 \text{ g/m}^2$  aufweisen und zusammen mit den Aluminiumträgern das Gewichtslimit nicht überschreiten. Die Proben werden in eine Feuchtekammer - einem Exsikkator, der im unteren Teil anstatt eines Trockenmittels Wasser enthält - konditioniert. Mit dem Wasser kann in der Feuchtekammer eine höhere relative Luftfeuchte erzeugt werden, die ein Austrocknen der Proben stark verlangsamt.

Vorversuche zeigten, dass die Proben beim Liegen an der Luft unter Laborbedingungen relativ schnell Wasser abgeben und damit die Versuchsergebnisse verfälscht werden. In Abbildung 3.12 ist der Trocknungsverlauf von ungemahlenem Fichtensulfatzellstoff mit unterschiedlicher Feuchte bei Raumtemperatur dargestellt.

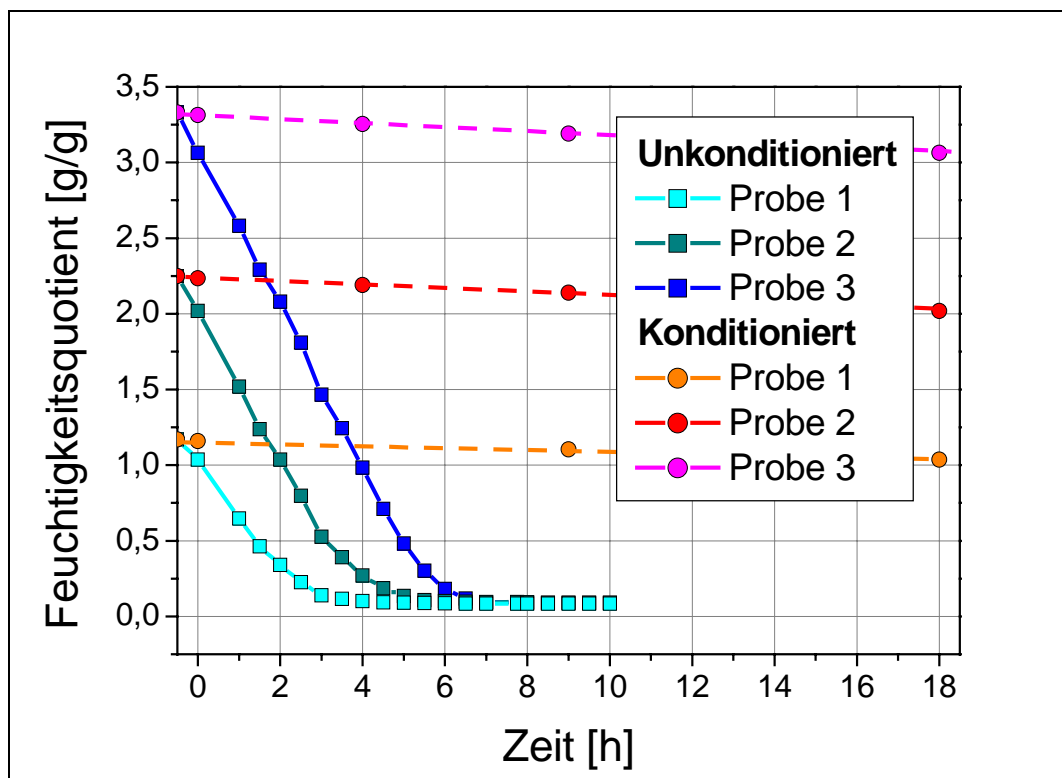


Abbildung 3.12: Wasserverlust beim Lagern von feuchten Fichtensulfatzellstoff-Blättern bei Raumtemperatur. Lagerung an Luft („unkonditioniert“) bzw. in Feuchtekammer („konditioniert“)

Die in feuchter Atmosphäre gelagerten („konditionierten“) Proben verlieren innerhalb von 18 h nur etwa 10 % ihrer Feuchte, während sich bei den an der Luft gelagerten („nicht konditionierten“) Proben innerhalb von 5 bis 8 h eine Feuchte von 0,05 bis 0,08

Gramm Wasser pro Gramm Feststoff einstellt, was einem Trockengehalt von ca. 92 bis 95 % entspricht. Der relative Feuchtigkeitsverlust nach einer Stunde betrug bei den Proben, die in der Feuchtatmosphäre aufbewahrt wurden, weniger als 1 %. Die nicht klimatisierten Proben verloren im gleichen Zeitraum in Abhängigkeit von ihrer Ausgangsfeuchte zwischen 15 und 35 % ihrer relativen Feuchte. Absolut gesehen war die verdunstete Wassermenge dieser Proben etwa gleich groß. Durch die Konditionierung bleiben die Proben selbst für längere Zeit annähernd gleich, so dass für die Bestimmung der Trocknungskinetik konstante Bedingungen innerhalb einer Versuchserie vorliegen.

Es stellt sich die Frage, warum die feuchten Blätter in einer wasserdampf-gesättigten Atmosphäre überhaupt Wasser verlieren. Als triviale Antwort kann man eine nicht gesättigte Wasserdampf-atmosphäre in der Feuchte-kammer vermuten. Eine andere Ursache kann thermodynamisches Ungleichgewicht in den Papierproben sein. Es besteht die Möglichkeit, dass bei langsamer Umstrukturierung des feuchten Blattgefüges gebundenes Wasser in freies Wasser überführt wird. Dieses zusätzliche freie Wasser wird aus den Blättern freigesetzt und der Wasserdampf steht wiederum mit dem Wasserreservoir der Feuchte-kammer im Gleichgewicht. Solche Veränderungen in der gequollenen Faser könnten auch als Synerese eines Cellulose-Hydrogels interpretiert werden.

Ein weiterer experimentell wichtiger Punkt ist die Einstellung des Trockengehaltes der Proben vor der Trocknung. Die auf dem Blattbildner hergestellten Proben haben abhängig von ihrer Zusammensetzung einen Trockengehalt von 5 bis 8 % („siebnasse Proben“).

Eine direkte Trocknung dieser siebnassen Blätter bedarf einer relativ langen Versuchszeit von 20 bis 40 min pro Probe und weicht damit stark von den üblichen Produktionsbedingungen ab.

Um Trockengehalte zwischen 40 und 55 % zu erhalten, wie sie nach dem Durchlaufen der Pressenpartien von Papiermaschinen üblich sind, wird eine Laborplattenpresse verwendet. Eine solche Presse wird normalerweise für die Laborblattherstellung nach TAPPI<sup>[90]</sup> benutzt.

Die folgenden Parameter sind für die Presse einstellbar:

- Anpressdruck
- Presszeit
- Anzahl der Löschkartonblätter über der Probe, die das Wasser aufnehmen

Die Presse kann einen absoluten Anpressdruck von 2 bis 7,5 bar aufbauen. Es wurden für die Untersuchungen Drücke von 3,5 und 7,0 bar gewählt, die einer auf die Pressenfläche ausgeübten Kraft von 1400 bzw. 2800 N entsprechen.

Die Presszeit wurde zwischen 30 und 300 s variiert. Es zeigte sich, dass 60 s ausreichend waren, um das Wasser der Proben in die saugfähige Auflage (Löschkarton) zu pressen. Die Anzahl der Löschblätter über der Papierprobe wurde in Vorversuchen zwischen 1 und 4 variiert. Für die Untersuchungen wurden nur 1 oder 3 Löschblätter verwendet. In Tabelle 3.2 sind die benutzten Pressenbedingungen zusammengestellt:

*Tabelle 3.2: Pressenbedingungen der Versuchspresse*

<b>Pressenbedingung</b>	<b>Anpresskraft [N]</b>	<b>Anzahl der Löschblätter</b>
A	1400	1
B	2800	1
C	1400	3
D	2800	3

Mit den gewählten Pressenbedingungen können die geforderten 40 bis 55 % Trockengehalt der Probe erreicht werden.

Die Pressenbedingungen A und D liefern Ergebnisse, die geeignet sind, zum Einen die obere und untere Grenze des technisch relevanten Trockengehaltbereichs abzubilden und zum Anderen diese relativ unabhängig vom Mahlgrad zu erreichen. Für die nachfolgenden Versuche wurden die Proben nur noch unter diesen beiden Bedingungen gepresst.

Bei der Presseneinstellung B ist die Aufnahmekapazität des Löschkartons nicht ausreichend für das bei hohem Druck ausgepresste Wasser. In der Einstellung C kann zwar ausreichend Wasser aufgenommen werden, aber der Pressendruck ist nicht genügend hoch, um das Wasser gleichmäßig in die Löschblätter zu pressen.



Zur Trocknungsmessung werden die gepressten Blätter mit einem weitmaschigen Netz auf dem Aluminiumträger fixiert, um das Aufwölben der Probe während des Trocknens zu verhindern. Die eingesetzte Trockenwaage wird auf 90 bis 100°C vorgeheizt, um annähernd gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen. Das größte Problem blieb aber trotz sorgfältiger Probenvorbereitung die Schwankung der Trockenmasse und der initialen Feuchte der Papierproben.

### 3.4 Trocknungsverhalten der Faserstoffe

Bei den stoffbedingten Einflussfaktoren auf die Trocknung spielen die eingesetzten Faserstoffe und ihre Aufbereitung eine zentrale Rolle. In diesem Abschnitt soll das Entwässerungs- und Trocknungsverhalten der unterschiedlich aufbereiteten Fasermaterialien beleuchtet werden.

In Abbildung 3.13 ist die Trocknungskurve und der Trocknungsgeschwindigkeitsverlauf eines siebnassen Blattes aus Holzstoff exemplarisch für alle siebnassen Proben aus reinen Faserstoffen dargestellt.

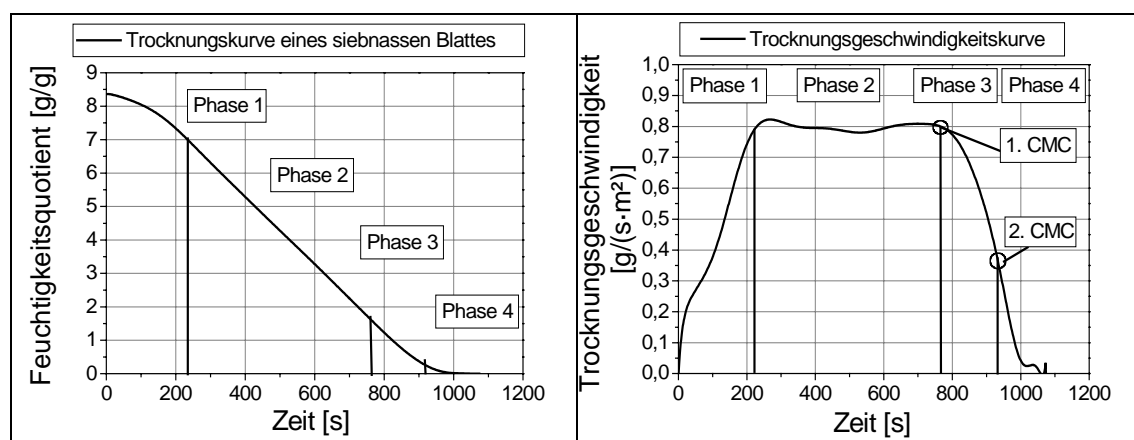


Abbildung 3.13: *Trocknungskurve und Trocknungsgeschwindigkeitsverlauf von siebnassen Blattproben aus Holzstoff*  
(CMC=kritischer Feuchtepunkt, „critical moisture content“)

Die Trocknungskurven der siebnassen Blätter der unterschiedlichen Faserstoffe gleichen sich in ihrem prinzipiellen Kurvenverlauf. Sie unterscheiden sich in ihrem initialen Wassergehalt (s. Abbildung 3.15, Seite 69) und der Gesamttrockenzeit. Durch Differenzieren der Kurve nach der Zeit erhält man den Trocknungsgeschwindigkeitsverlauf, d.h. wie viel Gramm Wasser pro Sekunde und Quadratmeter verdampfen. Wie in Kapitel (s. Kapitel 2.1.2) beschrieben, kann man die thermische Trocknung eines

hygroskopischen Materials wie Papier in vier Phasen einteilen. Nach der Aufwärmphase (Phase 1) folgt eine Trocknungsphase 1 (Phase 2) mit konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit. Mit der verwendeten Versuchsanordnung konnte eine Verdampfungsgeschwindigkeit von  $0,8 \pm 0,05 \text{ g/(s}\cdot\text{m}^2)$  bei den feuchten Blätter erreicht werden. An diese Phase schließt sich eine Trocknungsphase 2 mit einer diffusionskontrollierten Verdampfungsgeschwindigkeit (Phase 3) an. Der Übergang zwischen diesen beiden Trocknungsphasen wird als 1. kritischer Feuchtepunkt oder 1. kritische Feuchtigkeitskonzentration bezeichnet. Dieser Punkt lässt sich einfach graphisch aus der Trocknungsgeschwindigkeitskurve bestimmen. Der 1. kritische Feuchtepunkt entspricht auch in etwa dem Wasserrückhaltevermögen. In Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse aus beiden Untersuchungsmethoden zusammengestellt.

In der letzten Trocknungsphase 3 (Phase 4) wird das gebundene Wasser aus dem Faservlies entfernt. Der Übergang von Phase 3 zu Phase 4 wird als 2. kritischer Feuchtepunkt bezeichnet. Dieser Punkt entspricht dem Wendepunkt der Trocknungsgeschwindigkeitskurve. In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der Bestimmung der 2. kritischen Feuchtekonzentration zusammengestellt. Für die ungespressten Proben ergeben sich ähnliche Konzentrationen wie für die Papierproben, die mit niedrigem Druck gepresst wurden.

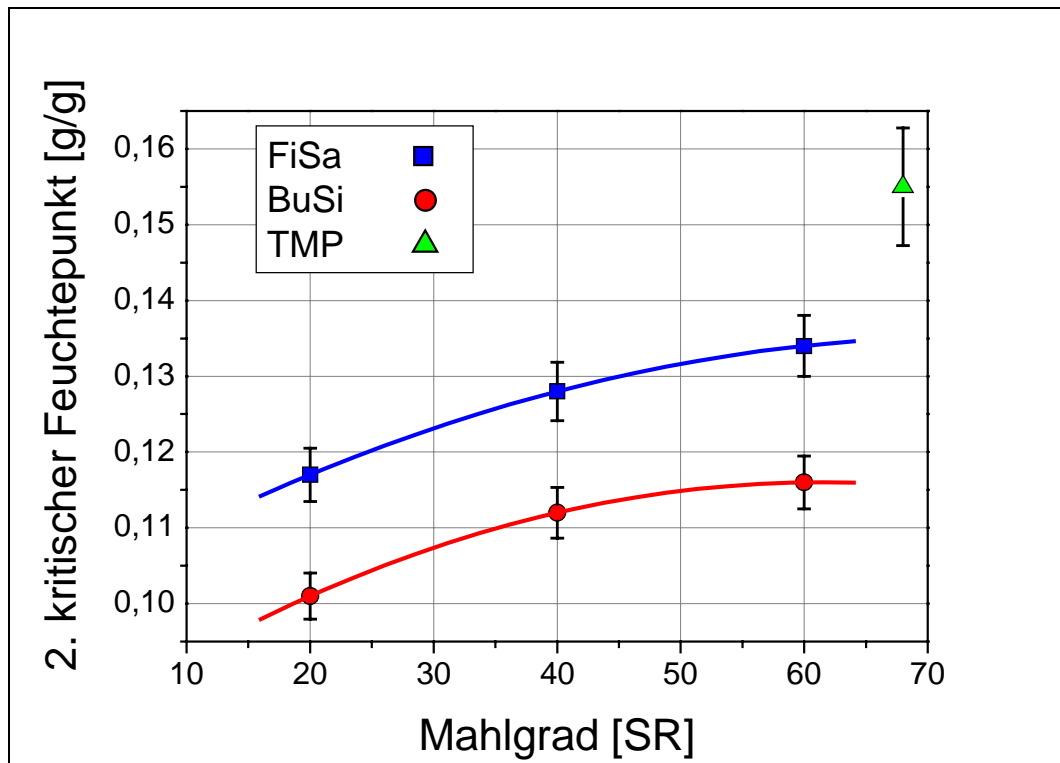


Abbildung 3.14: 2. kritischer Feuchtepunkt der ungespressten Faserstoffblätter

Die Trocknung der ungespressten Proben birgt aber einige Nachteile. Der Eingangsfeuchtegehalt ist durch die Entwässerbarkeit der Faserstoffe und die Herstellung der Papierproben stets sehr unterschiedlich. Bei der Blattbildung werden durch den Formrahmen drei annähernd gleiche Proben erzeugt. Verwendet man nun diese siebnassen Proben, ist mit einer Versuchszeit von 20 bis 40 min pro Probe für die Aufnahme einer Trocknungskurve zu rechnen. Die Proben müssen von der Blattbildung bis zur Trocknung also bis zu 120 min in der Feuchteammer lagern. Da sich die siebnasse Probe nicht im Gleichgewicht befindet, kann eine Veränderung der Probe nicht ausgeschlossen werden. Zur Vereinheitlichung der Feuchtigkeitsgehalte werden die Proben, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, gepresst. Außerdem sind die gepressten Proben, anders als die ungespressten, in ihrem getrockneten Zustand für weitere papiertechnische Untersuchungen geeignet.

In Abbildung 3.15 sind die Feuchtigkeitsquotienten und die Trockengehalte der Zellstoffe und des TMP nach der Blattbildung („siebnasse Proben“) und nach dem Pressen („pressennasse Proben“) dargestellt. Es sind für die Faserstoffe alle Pressenbedingungen A bis D dargestellt (s. Tabelle 3.2). Die Untersuchung ergab, dass

die Bedingungen A und D für den geforderten Trockengehalt die besten Ergebnisse lieferten. Im Weiteren werden nur noch diese Bedingungen verwendet.

Der Trockengehalt der siebnassen Proben aus den Zellstoffen lag zwischen 7 und 8 % und der aus Holzstoff bei etwa 5 %. Der Wassergehalt der Proben ist abhängig von der Entwässerungsgeschwindigkeit der Fasermaterialien und der Zeit, in der Luft durch die Papierprobe gesaugt wird.

Vergleicht man die Trockengehalte der Papiere nach dem Pressen, kann man feststellen, dass sich die Proben aus Fichtensulfatzellstoff nahezu unabhängig vom Mahlgrad sehr gut auspressen lassen. Der Buchensulfitzellstoff hält mit steigendem Mahlgrad einen höheren Wasseranteil zurück, wobei dieser Effekt bei niedrigem Pressendruck stärker zum Tragen kommt. Der mechanisch hergestellte Holzstoff weist nach dem Pressen den geringsten Trockengehalt auf.

Die Ursachen sind zum Einen in der Zusammensetzung des Fasermaterials, im Besonderen dem Feinstoffanteil, und zum Anderen in der Morphologie der Faser zu finden. Die hohe Flexibilität der Fichtensulfatfasern und die geringe Feinstoffmenge erlauben es, das Wasser durch den angelegten Druck leicht zu entfernen. Eine Zunahme des Feinstoffgehalts bewirkt, wie in Kapitel 3.2.2 gezeigt, ein höheres Wasserhaltevermögen im Fasergefüge, was die Wasserentfernung durch die Presse verschlechtern sollte. Entgegen der Erwartung wurden mit steigendem Mahlgrad des Fichtenzellstoffs bei den Blättern annähernd gleiche Trockengehalte erreicht. Es scheint so, dass der negative Einfluss des Feinstoffgehalts durch die gesteigerte Faserflexibilität kompensiert wird.

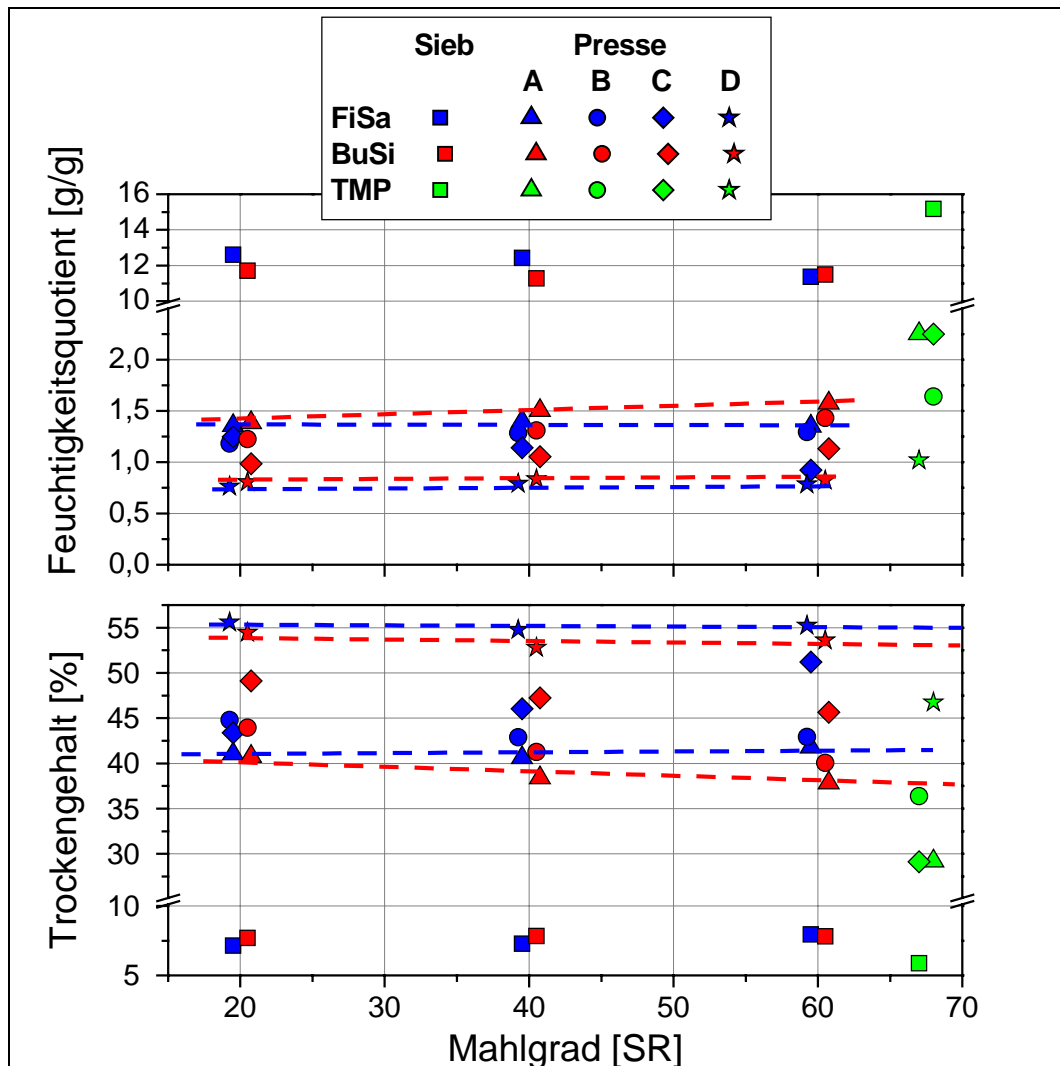


Abbildung 3.15: Feuchtigkeitsquotient bzw. Trockengehalte der Papiere nach der Blattbildung und nach den Pressversuchen

Der Buchensulfitzellstoff mit einem sehr hohen Feinstoffanteil und etwas steiferen Fasern kann das Wasser besser im Inneren des Vlieses halten. Des weiteren werden durch die Mahlung die Faserwände delaminiert, wodurch mehr Wasser eingelagert werden kann, das sich schlecht oder gar nicht mechanisch entfernen lässt.<sup>[58]</sup>

Der Holzstoff besitzt ebenfalls einen hohen Feinstoffanteil und noch steifere Fasern. Die gebildeten Blattproben sind weniger kompressibel, so dass im Fasergefüge bedeutend mehr Wasser eingeschlossen bleibt. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass bei geringen Anpressdrücken, wie in Einstellung A und C, kein Unterschied im Trockengehalt (29 %) trotz ausreichender Wasseraufnahmekapazität zu beobachten war.

In Abbildung 3.16 (links) sind die 1. kritischen Feuchtepunkte der Faserstoffe in Abhängigkeit vom Mahlgrad dargestellt.

Wie oben erwähnt, liefern beide Bestimmungsmethoden nahezu übereinstimmende Ergebnisse (s. Abbildung 3.16 (rechts)). Für die nachfolgenden Untersuchungen wird der 1. kritische Feuchtepunkt nur noch über das Wasserrückhaltevermögen bestimmt.

Durch die Mahlung der Zellstoffe erhöht sich die 1. kritische Feuchtekonzentration. Gleichzeitig steigt das Porenvolumen an (siehe Kapitel 3.2.2.4).

Bei dem Sulfatzellstoff nimmt die 1. kritische Feuchtekonzentration von 1,4 g/g ( $\approx$  58 % Wassergehalt) auf 1,6 g/g ( $\approx$  61 % Wassergehalt) zu. Diese Zunahme ist bei dem Buchensulfitzellstoff noch stärker, von 1,3 g/g auf 1,9 g/g. Der verstärkte Anstieg der Feuchtekonzentration ist mit dem höheren Feinstoffgehalt und der Fibrillierung bzw. Delaminierung der Fasern sowie der besseren Zugänglichkeit des Porensystems zu erklären. Im Inneren des Blattgefüges kann dadurch mehr Wasser gespeichert werden, das bei der Trocknung erst an die Oberfläche des Blattes diffundieren muss.

Der 1. kritische Feuchtepunkt von Holzstoff liegt nur bei ca. 1,3 g/g, obwohl der Holzstoff einen hohen Feinstoffanteil (40 %) besitzt. Dieser Feinstoff beinhaltet aber anders als der Feinstoff der Zellstoffe einen hohen Anteil von hydrophobem Lignin. Des Weiteren sind die Holzstofffasern weniger porös als Zellstofffasern, da das Lignin nicht aus den Faserwänden entfernt wurde.

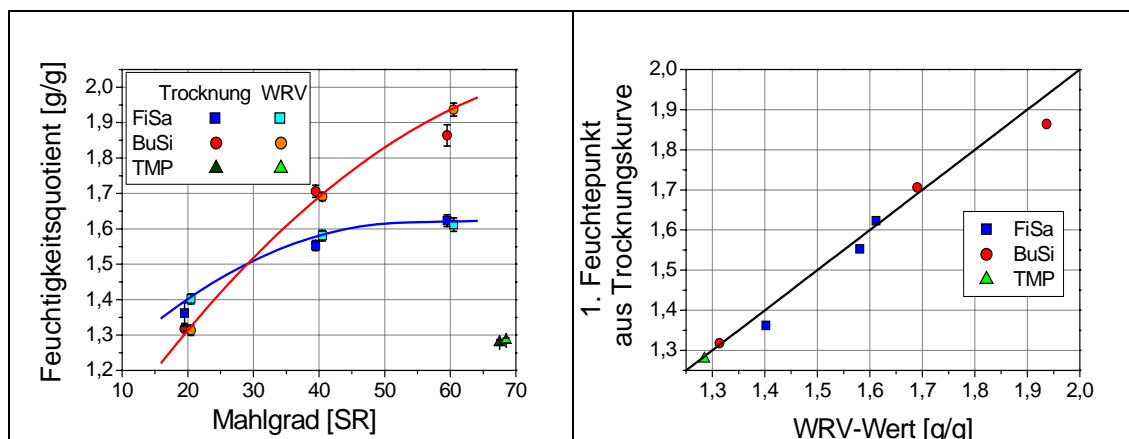


Abbildung 3.16: 1. kritischer Feuchtepunkt der Faserstoffe bei unterschiedlichem Mahlgrad bestimmt aus der Trocknungskurve und mit dem WRV-Wert (links) und der Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden (rechts)

In Abbildung 3.17 sind die Trocknungskurven der beiden Zellstoffe dargestellt. Durch das Pressen der Papierproben wird soviel Wasser aus dem Vlies entfernt, dass der Feuchtegehalt unterhalb der 1. kritischen Feuchtekonzentration liegt.

Auf der linken Seite sind die gesamten Trocknungsverläufe der mit 1400 N (Pressenbedingung A) gepressten Laborblätter aus Fichten- und Buchenzellstoff mit unterschiedlichen Mahlgraden dargestellt. Die rechte Seite zeigt die Trocknungskurven der Blätter mit unterschiedlichem Mahlgrad, die jeweils mit 1400 N (Presse A) bzw. 2800 N (Presse D) gepresst wurden. Es wurde zur Vereinfachung der Auswertung die Aufwärmphase nicht ausgewertet und der Kurvenverlauf ab einem Feuchtigkeitsquotienten von 0,8 bzw. 0,5 g/g betrachtet.

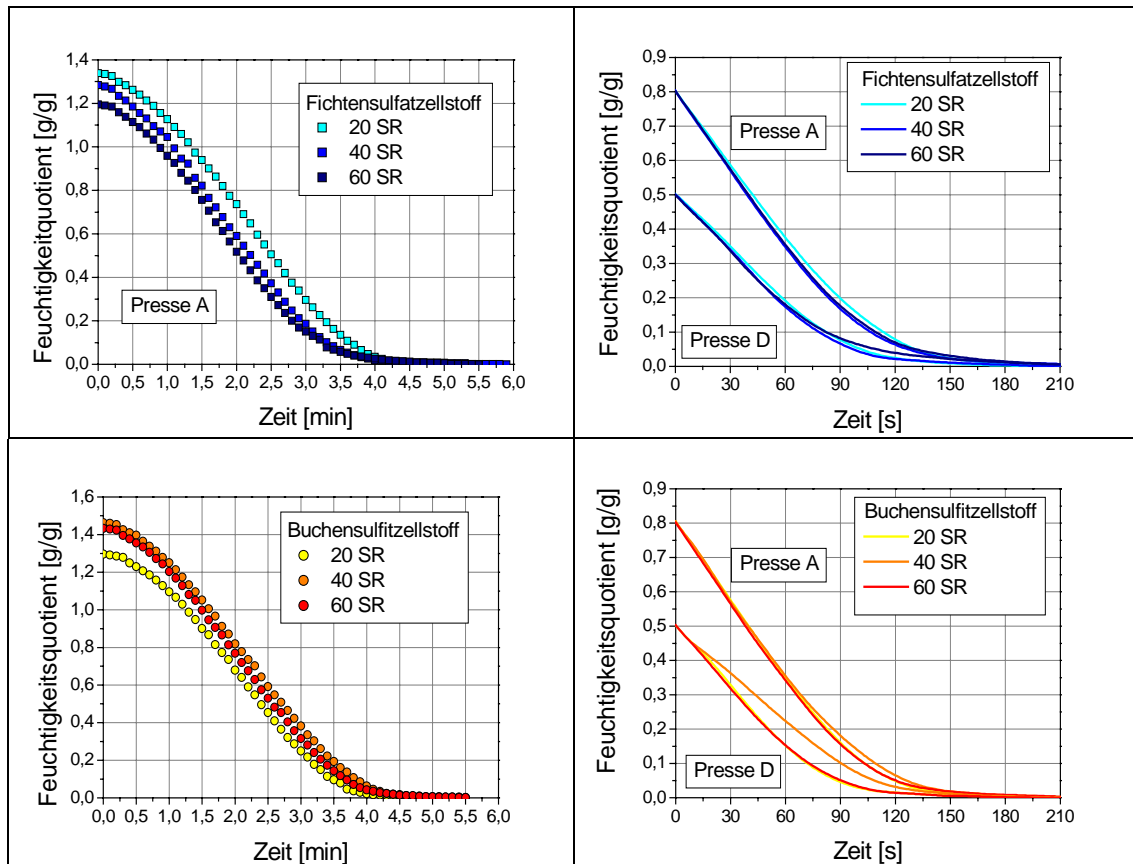


Abbildung 3.17: Trocknungsverlauf von unterschiedlich gemahlenem Zellstoff  
links: die gemessenen Trocknungskurven der Blattproben  
rechts: die Trocknungskurven ohne Aufwärmphase

Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, dass mit zunehmendem Mahlgrad der Zellstoffe die Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase während der Trocknung stärker abnimmt. Dieser Effekt ist bei den mit 1400 N gepressten Probenblättern gut zu erkennen. Bei den mit 2800 N gepressten Blättern ist dieser Unterschied nicht mehr so deutlich aufgelöst.

Die Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase kann auf einen erhöhten Diffusionswiderstand des Faservlieses

zurückgeführt werden. Der Widerstand ist im einfachsten Fall auf eine Zunahme der Dichte des Blattgefüges zurückzuführen. In der Papierprüfung ist die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen eine genormte Methode zur Bestimmung der Porosität von Papieren (s. Kapitel 4.2.12.5).<sup>[91]</sup> Zur Bestimmung dieser Messgröße werden die getrockneten Blattproben nach Klimatisierung unter Normbedingungen vermessen, d.h. die Proben haben einen Trockengehalt von etwa 95 %. In Abbildung 3.18 ist die Luftdurchlässigkeit der getrockneten Blätter dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die Luftdurchlässigkeit mit steigendem Mahlgrad ab. Zusätzlich bewirkt das Pressen eine Verdichtung der Proben. In erster Näherung führt die Verdopplung des Pressendrucks bei gleicher Pressenzeit zu einer Halbierung der Luftdurchlässigkeit der Papierproben.

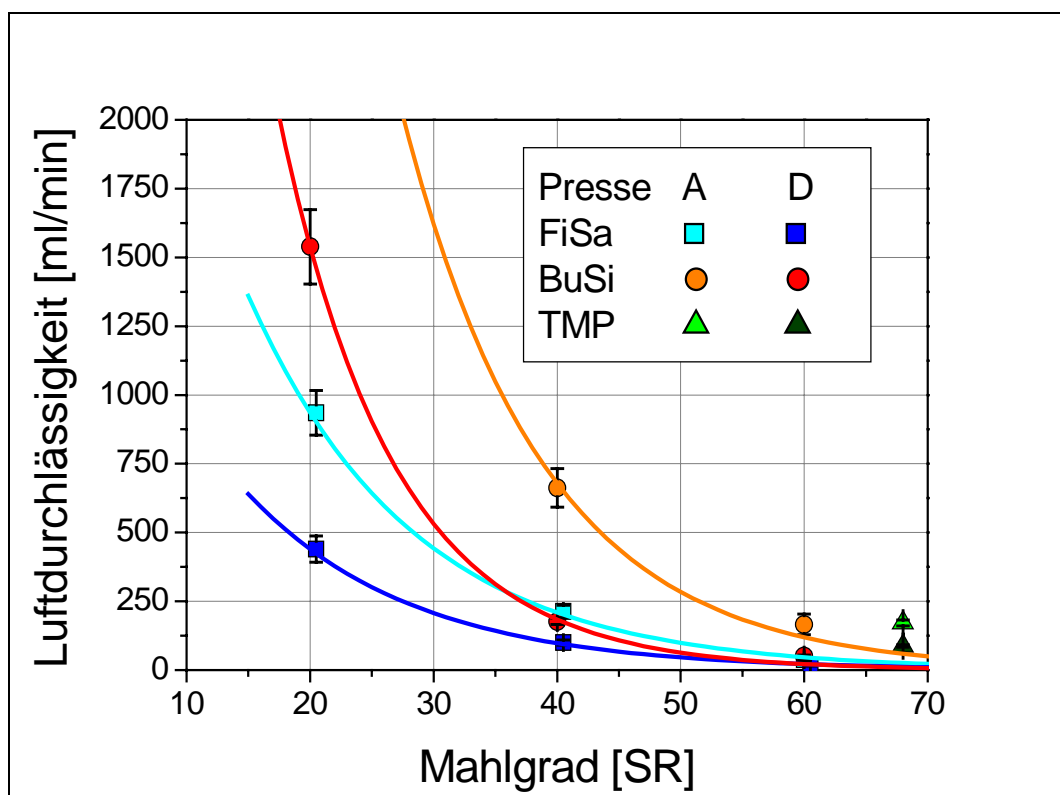


Abbildung 3.18: Luftdurchlässigkeit der Probenblätter aus reinen Faserstoffen

Nachteilig bei diesen Ergebnissen ist, dass sie nur die Durchlässigkeit der Fasermatten am Endpunkt der Trocknung beschreiben.

Dadurch ergaben sich gewisse Widersprüche bei der Korrelation der Luftdurchlässigkeit mit dem Trocknungsverhalten der Fasermaterialien. Für die Zellstoffe kann man mit der Abnahme der Luftdurchlässigkeit eine stärkere Verminderung der Trocknungsgeschwindigkeit feststellen. Für den thermomechanischen Holzstoff wurden die geringsten Luftdurchlässigkeiten von 160 bzw. 75 ml/min gemessen, aber auch die



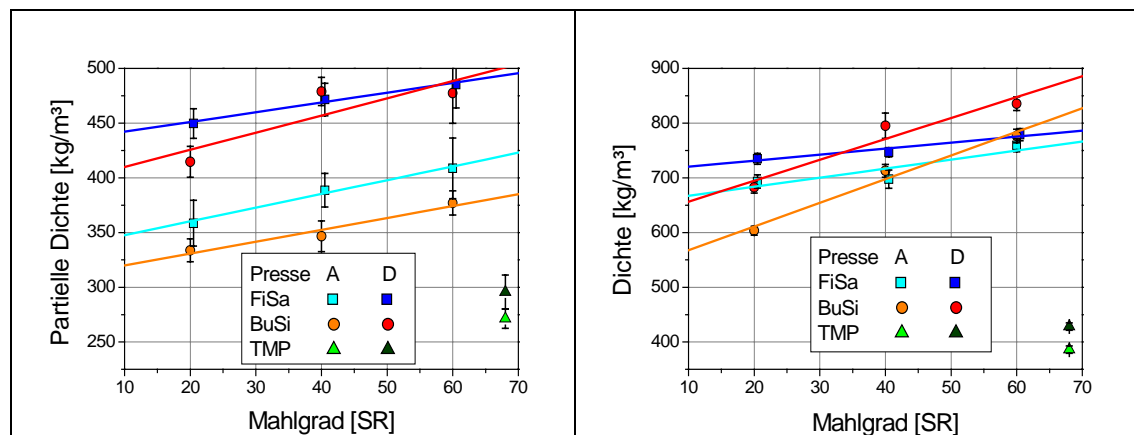
geringste Verminderung der Trocknungsgeschwindigkeit. Während der Trocknung verändert sich durch das Schrumpfen der Fasern die Struktur der Probe und somit ist die Luftdurchlässigkeit des getrockneten Blattes für die Betrachtung des Diffusionswiderstandes während der Trocknung nicht gut geeignet.

Ein leicht zugänglicher Parameter ist die Dichte der Papierproben. Für die Abschätzung des Diffusionswiderstandes ist aber nicht die Gesamtdichte der Proben, sondern die Dichte des Fasermaterials, die partielle Dichte, von Interesse. Für die trockenen Proben kann man dafür mit guter Näherung direkt die Dichte verwenden. Die pressennassen Blätter enthalten aber neben dem Fasermaterial noch größere Mengen Wasser. Eliminiert man die Wassermenge, erhält man eine partielle Dichte, die eine hypothetische Dichte des Fasergefüges beschreibt (Gleichung 3.1).

*Gleichung 3.1: Partielle Faservlies-Dichte*

$$\rho_s = \frac{m_{\text{Probe}} - m_{\text{Wasser}}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{m_{\text{Faserstoff}}}{V_{\text{Probe}}}$$

In Abbildung 3.19 sind die partiellen Dichten vor und nach der Trocknung dargestellt.



*Abbildung 3.19: Partielle Faservlies-Dichte der Probenblätter vor der Trocknung (links) und Dichte nach der Trocknung (rechts)*

Wie bei der Luftdurchlässigkeit ist mit der Mahlung ein Anstieg der Dichte vor und nach der Trocknung zu verzeichnen, wobei die Zunahme bei dem Buchensulfitzellstoff stärker ausgeprägt ist als bei dem Sulfatzellstoff. Die Verdichtung der Papiere durch die Verdopplung des Pressendruckes führt zu einer Dichteerhöhung von etwa 20 % bei den Zellstoffen und 10 % beim Holzstoff. Durch die Trocknung steigt die Dichte bei den Blättern aus TMP unabhängig von den Pressenbedingungen um etwa 45 % und bei denen aus Zellstoffen 80 bis 110 % bzw. 60 bis 80 % bei den Bedingungen A bzw. D.

Aus den Trocknungskurven der einzelnen Zellstoffe (s. Abbildung 3.17) erkennt man mit zunehmendem Mahlgrad eine Abnahme der Trocknungsrate. Die Ursachen für die Verlangsamung der Trocknung sind in der Struktur des Fasernetzwerkes und bei dessen Bestandteilen zu suchen. Bei der Trocknung von Papierstoffen schrumpfen, bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 40 bis 10 %, die Fasern und verdichten das Fasergefüge. Diese Schrumpfung führt zu einer zusätzlichen Verzögerung der Trocknung, indem die Diffusion von Wasser aus dem Fasergefüge behindert wird. Für die Bewertung der Trocknungsfähigkeit der Papiere soll diese Diffusionsbehinderung herangezogen werden. Als Referenz soll ein starres Fasernetzwerk dienen, das während der Trocknung nicht schrumpft. Hierfür erwiesen sich Glasfaserfilter mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> als geeignet. Sie werden in Wasser gelegt und ohne weitere Vorbehandlung getrocknet. In Abbildung 3.20 sind der Trocknungsverlauf und die daraus berechnete Trocknungsgeschwindigkeit eines Glasfaservlieses und einer Papierprobe dargestellt.

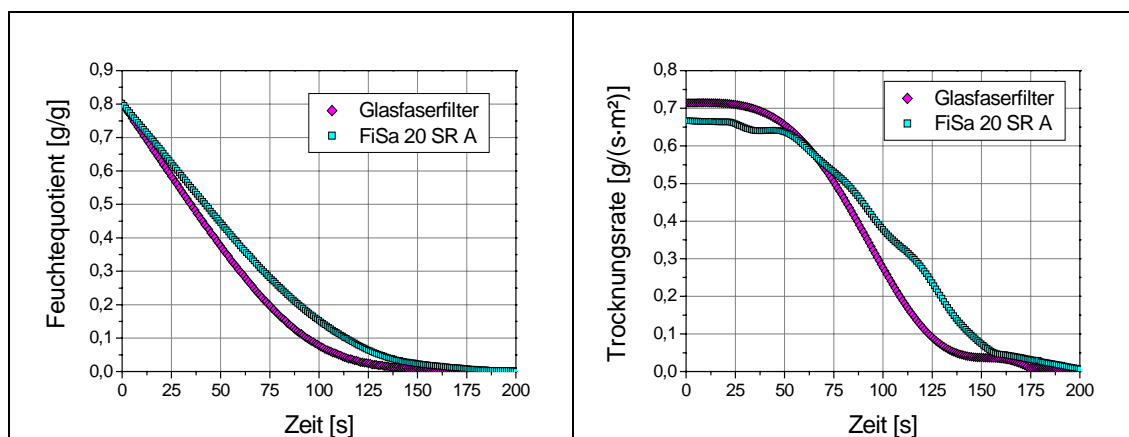


Abbildung 3.20: Trocknungsverlauf und Trocknungsrate eines nicht schrumpfenden und eines schrumpfenden Fasernetzwerkes (Glasfaservlieses und Papier)

Die Diffusionsbehinderung beschreibt die Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase. Mathematisch handelt es sich um die Steigung der Trocknungsgeschwindigkeitskurve, die sich aus der Ableitung der Trocknungskurve nach der Zeit errechnet. Die Steigung der Geschwindigkeitskurve wird bei einem Feuchtigkeitsquotienten zwischen 0,3 und 0,15 g/g bzw. 0,2 und 0,1 g/g bestimmt. In diesem Bereich, bei einem Trockengehalt zwischen 75 und 85 %, kann man sehr deutlich die Unterschiede bei der Verringerung der Verdampfungsrate erkennen, da man hier ausschließlich eine diffusionskontrollierte Trocknung annehmen kann. Unterhalb des betrachteten Bereichs wird auch gebundenes Wasser verdampft. In Abbildung 3.21 ist die Vorgehensweise zur Berechnung der Abnahme der

Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase dargestellt.

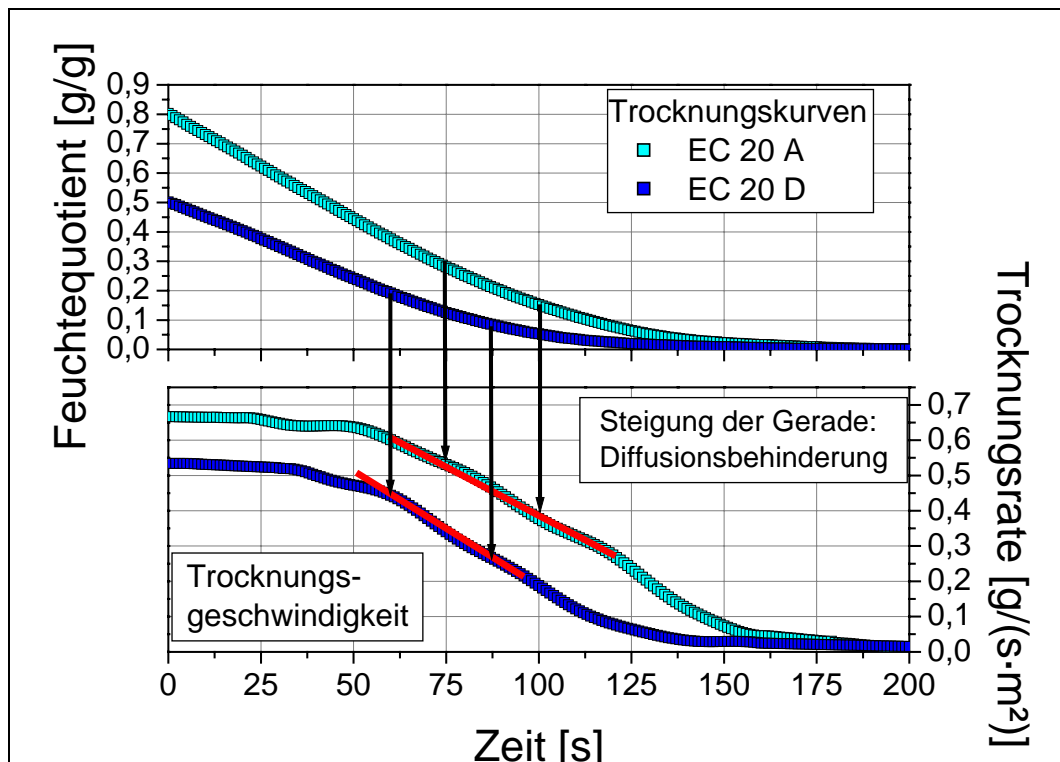


Abbildung 3.21: Berechnung der Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase (Trocknungsphase 2)

In Abbildung 3.22 ist die Abhängigkeit zwischen der Diffusionsbehinderung und der Zunahme der partiellen Dichte dargestellt. Allgemein kann man für ein Fasergefüge, welches nur aus einer Faserstoffart besteht, feststellen, dass mit zunehmender partieller Dichte die Diffusionsbehinderung zunimmt und entsprechend die Trocknungsgeschwindigkeit sinkt.

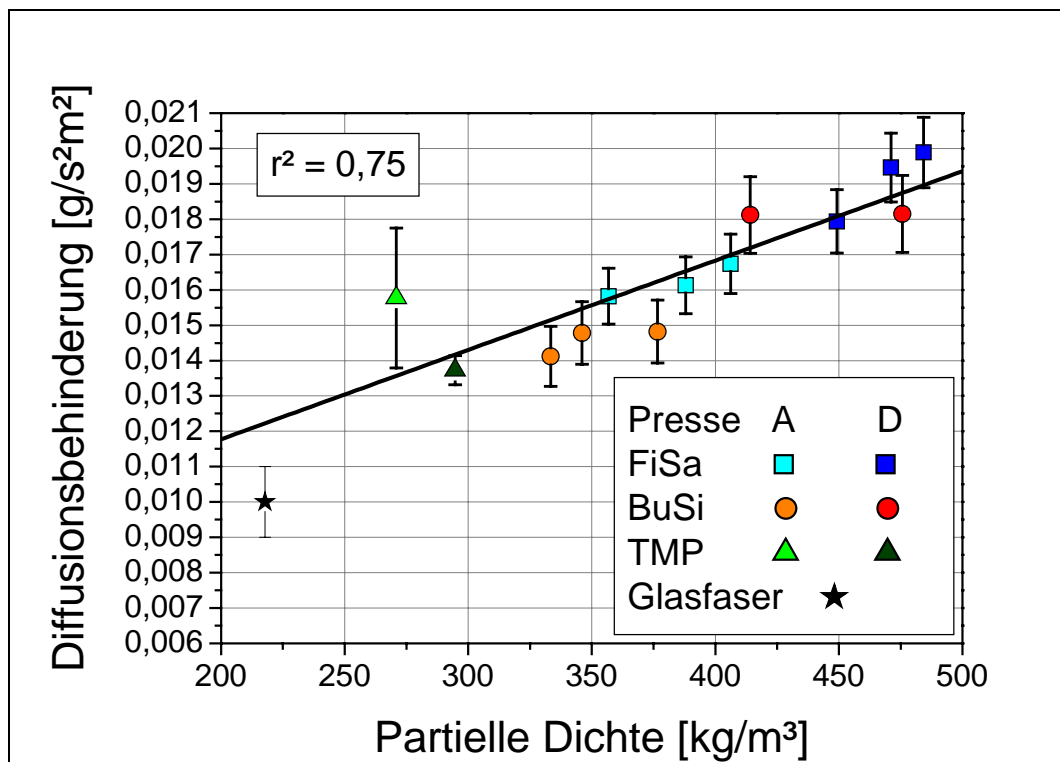


Abbildung 3.22: Zunahme der Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der Dichte des Blattgefüges

Neben der Dichte des Fasergefüges zu Beginn der Trocknung entsteht durch die Schrumpfung der Fasern eine weitere Behinderung der Trocknung. Für ein nicht schrumpfendes Fasernetzwerk, wie ein Glasfaservlies, beträgt die Diffusionsbehinderung  $0,01 \text{ g/s}^2\text{m}^2$  bei einer partiellen Dichte von  $215 \text{ kg/m}^3$ . Die Proben aus thermomechanisch hergestelltem Holzstoff zeigen die geringste partielle Dichte und gleichzeitig die kleinste Behinderung der Trocknungsrate der untersuchten Papierfaserstoffe. Bedingt durch die Steifigkeit der Holzstofffasern bildet sich nur ein lockeres Vlies, welches sich auch durch hohen Pressendruck nur geringfügig verdichten lässt. Des Weiteren kommt dazu, dass diese Fasern im Verlauf der Trocknung nur wenig schrumpfen und das Gefüge kaum weiter verdichtet wird (s. Abbildung 3.19). Die Zellstofffasern sind flexibler und bilden dichtere Vliese, die durch erhöhten Druck stärker verpresst werden können. Außerdem schrumpfen sie stärker als Holzstoff. Die Schrumpfung ist bei dickwandigen Faser wie den verwendeten Buchensulfatfasern geringer als bei den dünneren Fichtensulfatfasern.<sup>[92, 93]</sup> Mit steigender Mahlung werden die Fasern flexibler, wodurch höhere Dichten und stärkere schrumpfungsbedingte Verdichtung im Papier auftreten, was eine Verlangsamung der Trocknung bewirkt.

Neben der Veränderung der Trocknungsgeschwindigkeit in der 2. Trocknungsphase ist vor allem die Lage des 2. kritischen Feuchtepunktes von Interesse, der die Menge an gebundenem Wasser im Faservlies beschreibt.

In Abbildung 3.23 sind die kritischen Feuchtekonzentrationen der Faserstoffe in Abhängigkeit von Mahlgrad und Vorbehandlung durch die Presse zusammengestellt. Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, entsprechen die 2. kritischen Feuchtepunkte der ungespressten Blattproben denen der gering gepressten Blätter.

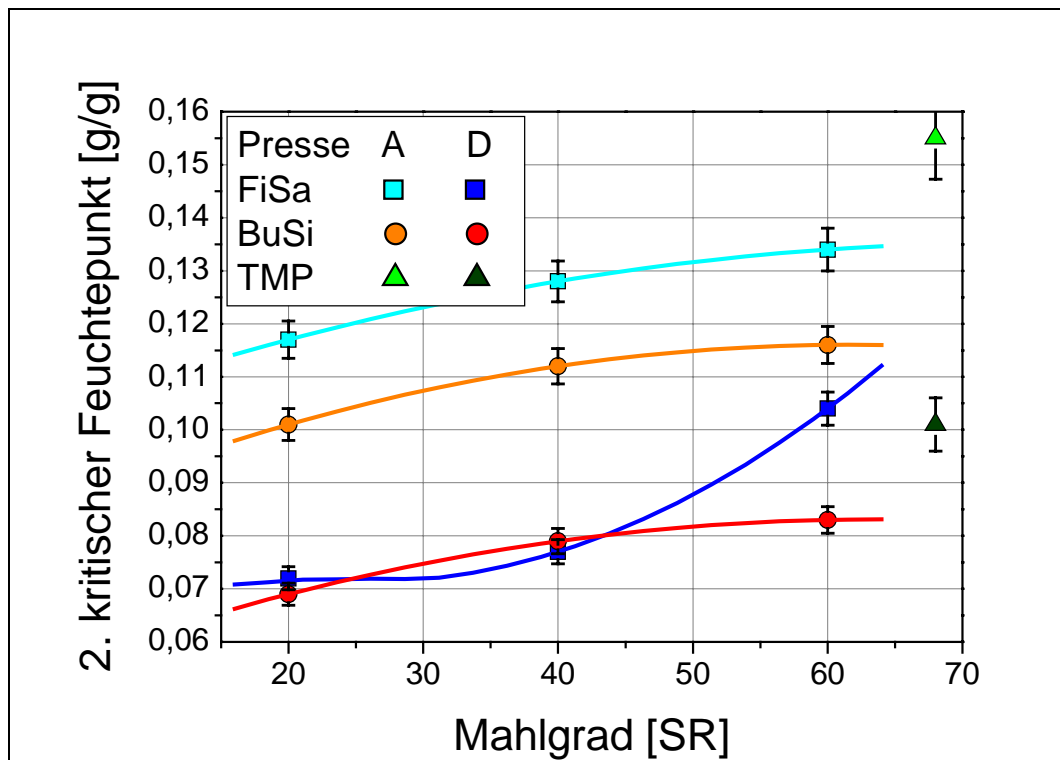


Abbildung 3.23: 2. kritischer Feuchtepunkt der Faserstoffe bei unterschiedlichem Mahlgrad

Die 2. kritische Feuchtekonzentration nimmt, wie auch schon bei der 1. kritischen Feuchtekonzentration beobachtet, mit steigendem Mahlgrad zu. Sie liegt bei den verwendeten Faserstoffen zwischen 0,07 g/g (6,5 % Wassergehalt) und 0,155 g/g (13 % Wassergehalt). Der Holzstoff weist mit 0,155 g/g bzw. 0,102 g/g die höchsten kritischen Feuchtekonzentrationen auf, gefolgt vom dem Fichtenzellstoff mit 0,117 bis 0,135 g/g bzw. 0,072 bis 0,105 g/g und dem Buchenzellstoff mit 0,101 bis 0,115 g/g bzw. 0,070 bis 0,085 g/g. Vergleicht man die Ergebnisse der Bestimmung des 2. kritischen Punktes mit denen des 1. kritischen Punktes, kann man allerdings keinen klaren Zusammenhang zwischen beiden finden.

Korreliert man aber die 2. kritischen Feuchtepunkte aller Faserstoffe mit ihren spezifischen Oberflächen, so erkennt man in Abbildung 3.24 einen linearen Zusammenhang, der trotz der hohen Schwankung bei großen Oberflächen ein relativ hohes Bestimmtheitsmaß von 0,72 bzw. 0,85 aufweist.

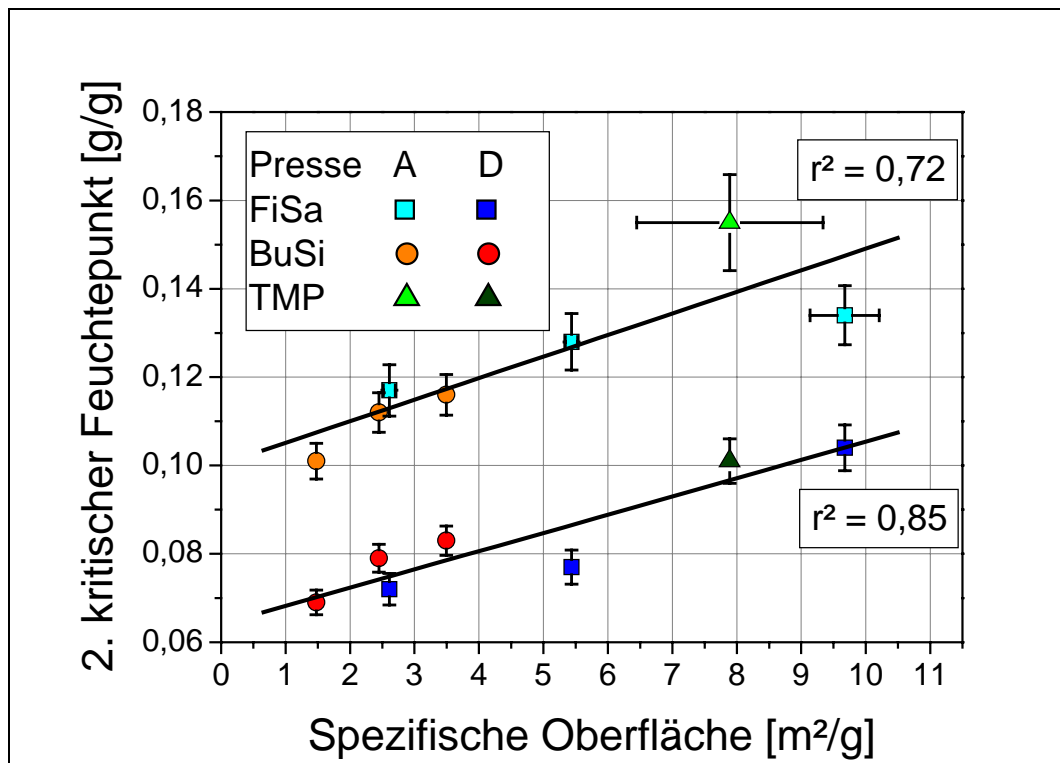


Abbildung 3.24: Korrelation der 2. kritischen Feuchtekonzentration mit der spezifischen Oberfläche der Fasermaterialien

Aus der Faserstoffcharakterisierung und den Trocknungsversuchen lassen sich für die Faserstoffe und deren Aufbereitung die folgenden Erkenntnisse gewinnen.

Für den Zellstoff bestimmt die Holzart, aus der der Zellstoff hergestellt wurde, die Wirkung der Mahlung auf den Faserstoff. Bei Zellstoff aus Laubhölzern, wie Buche, Birke oder Pappel, werden die Fasern bei der Jokromahlung eher delaminiert und weniger fibrilliert. Bei Nadelholzzellstoffen bewirkt die Mahlung eine stärkere Fibrillierung der Fasern und nur eine geringfügige Delaminierung der Faserwände. Die Delaminierung und die Fibrillierung lassen sich direkt mit mikroskopischen bzw. elektronenmikroskopischen Methoden zeigen.<sup>[57-59]</sup> Indirekt lässt sich die Delaminierung der Fasern des verwendeten Laubholzzellstoffs aus den faser-morphologischen Untersuchungen ableiten. Mit zunehmender Mahlung steigt der Feinstoffanteil im Faserstoff durch die Kürzung der Fasern und Abschälung von

Faserwandmaterial stark an, aber die Faserdicke und die Wandstärke bleiben nahezu konstant. Gleichzeitig beobachtet man eine starke Zunahme des Wasserrückhaltevermögens, einem Maß für das Gesamtporenvolumen. Zusammenbetrachtet kann man bei diesen Befunden davon ausgehen, dass die Faserwände aufgelockert werden und sich Wasser in den gebildeten Hohlräumen einlagern kann. Für die Fibrillierung des Nadelholzzellstoffs spricht der starke Anstieg der hydrodynamischen spezifischen Oberfläche mit zunehmendem Mahlgrad. Die Wandstärke der Fichtenzellstofffasern nimmt um 10 bis 15 % durch die Mahlung ab. Ein kleiner Teil dieses Materials wird abgeschert und als Feinstoff eingestuft, aber der Großteil wird einen wassergequollenen Fibrillenpelz bilden, der nicht vom Messgerät erfasst werden kann. Das Wasserrückhaltevermögen steigt bei dem gemahlenen Fichtensulfatzellstoff weniger stark an als bei dem Buchenzellstoff, was auf eine geringere Auflockerung der Faserwandstruktur hindeutet.

Dieser Unterschied in der Wirkung der Faserstoffaufbereitung überträgt sich auch auf das Trocknungsverhalten der Faserstoffe. Bei den Laubholzzellstoffblättern liegt der 1. kritische Feuchtepunkt über dem der Nadelholzzellstoffblätter, was auf die höhere Wasserspeicherfähigkeit der delaminierten Buchenfasern zurückzuführen ist. Die Fasern sind in Vergleich zu den Fichtenfasern wenig fibrilliert und bilden ein weniger dichtes Papiervlies, welches einen geringeren Diffusionswiderstand hat und damit die Verdampfungsrate in der diffusionskontrollierten Trockenphase weniger stark abnimmt. Außerdem weist der Laubholzzellstoff, bedingt durch die kleinere spezifische Oberfläche, eine niedrigere 2. kritische Feuchtekonzentration als der gemahlene Nadelholzfaserstoff auf.

### 3.5 Einfluss der Füllstoffe auf das Trocknungsverhalten

Zur Evaluierung der Einflüsse der Füllstoffe auf die Trocknung wurde der Holzstoff und Fichtensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 40 SR verwendet. Die Faserstoffmenge wurde konstant gehalten und die Füllstoffmengen variiert. Die Proben ohne Füllstoffe hatten ein Flächengewicht von  $60 \pm 2 \text{ g/m}^2$ , das bei den Testblättern durch die Zugabe von Füllstoffen auf 65 bis  $100 \text{ g/m}^2$  gesteigert wurde. Die Blätter wurden wie in Kapitel 3.3 beschrieben konditioniert und gepresst. In Abbildung 3.25 ist die Zusammensetzung der Papierproben, die in diesem Abschnitt untersucht werden, und der daraus resultierende Füllstoffanteil dargestellt.

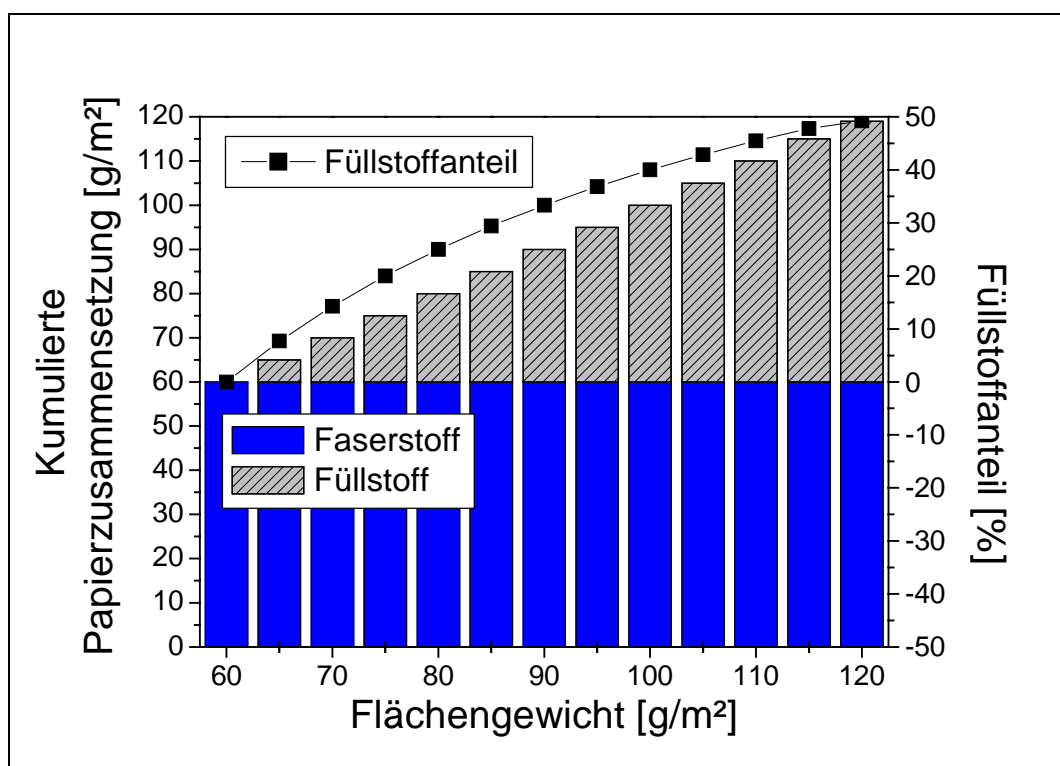


Abbildung 3.25: Zusammensetzung der Papierproben

#### 3.5.1 Gemahlenes Calciumcarbonat

Es wurde die Zugabemenge von gemahlenem Calciumcarbonat zwischen 0 und 7 g für den Fichtensulfatzellstoff bzw. 0 und 2 g für den Holzstoff variiert. Es war beabsichtigt, Probenblätter mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  und 25 % Füllstoffanteil zu erzeugen, die als Referenz für die anschließenden Versuche zur Bewertung der Additiveinflüsse dienen sollten. Es wurde eine Füllstoffretention von 6 bis 7 % bei Zellstoff und etwa 20 % bei Holzstoff bezogen auf eingesetztes Calciumcarbonat



bestimmt. Der Füllstoffanteil stieg mit den Einsatzmengen auf 33 % bzw. 27 % an (Abbildung 3.26).

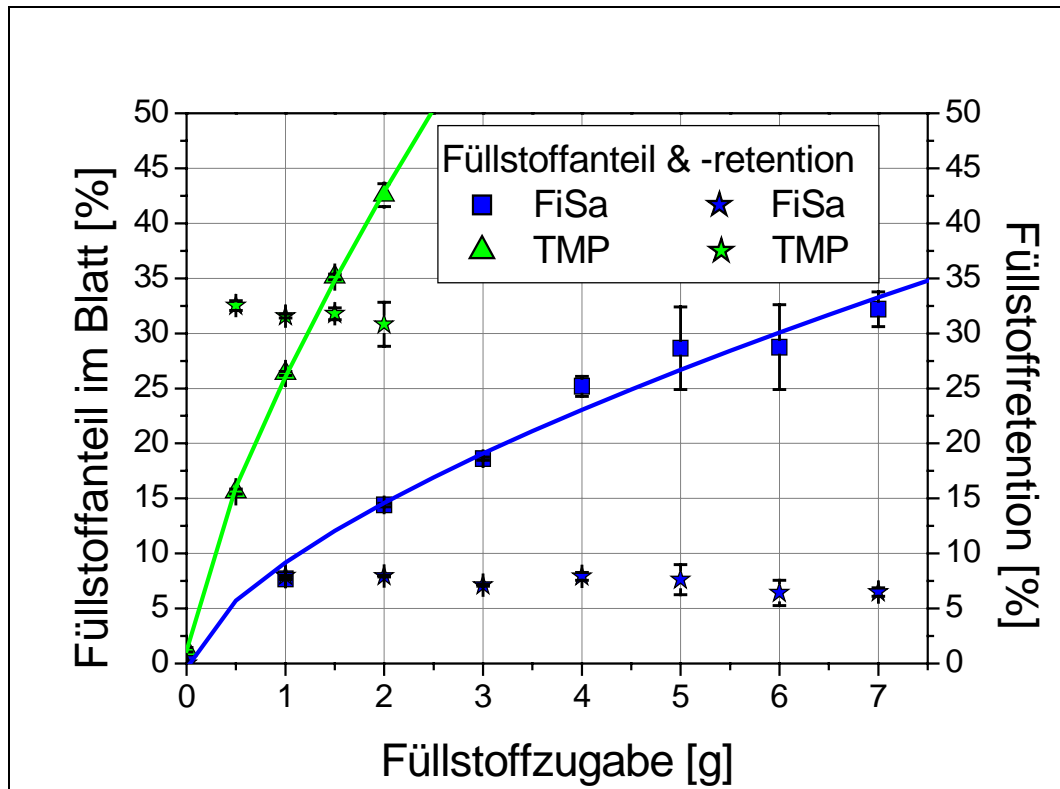


Abbildung 3.26: Calciumcarbonatgehalte der Proben und Retention

Wie für die reinen Faserstoffe wurde auch von den Faser-Füllstoffmischungen das Wasserrückhaltevermögen bestimmt. In Abbildung 3.27 (links) sind die Wasserrückhaltewerte des TMP sowie der gemahlenen Fichtensulfatzellstoffe mit unterschiedlichem Calciumcarbonatanteil dargestellt. Es ist nicht überraschend, dass mit zunehmendem Anteil an anorganischem Material das Wasserrückhaltevermögen abnimmt.

Für die quantitative Interpretation der Ergebnisse können zwei unterschiedliche Betrachtungsweisen herangezogen werden. Die eine geht von der Annahme aus, dass die Füllstoffe im Verbund mit den Faserstoffen einen direkten Beitrag zum Wasserrückhaltevermögen haben. D.h. der Füllstoff besitzt ein eigenes Wasserrückhaltevermögen und der WRV-Wert des Faserstoffs wird nicht verändert. Der andere Ansatz geht von einem indirekten Beitrag der Füllstoffe aus, bei dem die Füllstoffe keinen eigenen WRV-Wert besitzen, sondern den des Faserstoffes vergrößern.

Für den ersten Ansatz beträgt das Rückhaltevermögen der Faserstoffe, wie in Kapitel 3.2.2.4 dargestellt, je nach Art und Mahlung bei Holzstoff 125 % bzw. bei

Sulfatzellstoff zwischen 140 und 170 %. Das Calciumcarbonat lagert sich in einer lockeren Packung zusammen mit Feinstoff auf den Fasern ab. Mit diesen Annahmen kann man für den Füllstoff im Fasergefüge ein Wasserrückhaltevermögen von etwa 25 % pro Gramm Calciumcarbonat berechnen. Am Beispiel von gemahlenem Fichtensulfatzellstoff (40 SR) ist die Abnahme des Wasserrückhaltevermögens mit erhöhtem Calciumcarbonatanteil in Abbildung 3.27 (rechts) verdeutlicht. Bei einem Aschegehalt von 20 % beträgt der Anteil des Calciumcarbonats am WRV-Wert 5 %-Punkte und der des Faserstoffs 132 %-Punkte. Bei einer Verdoppelung des Aschegehaltes auf 40 % steigt der Anteil des Calciumcarbonats auf 10 % und der des Faserstoffs sinkt auf ca. 100 %.

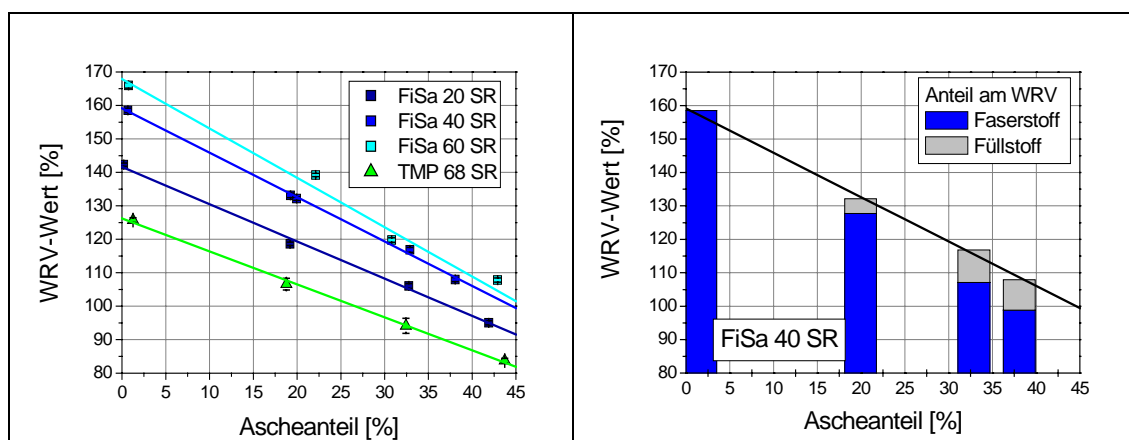


Abbildung 3.27: Wasserrückhaltevermögen von Faserstoffen mit Calciumcarbonat (links) und die Zuordnung des WRV-Wertes nach Faser- und Füllstoffanteil (rechts)

Betrachtet man die Ergebnisse unter der Annahme, dass der Füllstoff kein nennenswertes Wasserrückhaltevermögen hat, ergibt sich eine berechnete Erhöhung des WRV-Wertes der Faserkomponente mit zunehmendem Aschegehalt (Abbildung 3.28 links). Dafür könnte eine Aufweitung des Hydrogelmantels der Fasern verantwortlich sein. Die sich daraus ergebende Aufweitung der Wasserhülle des Faserstoffs durch die Füllstoffpartikel ist am Beispiel des auf 40 SR gemahlenen Fichtenzellstoffs in Abbildung 3.28 (rechts) dargestellt. Bei einem Ascheanteil von 20 % beträgt die Erhöhung des WRV-Wertes 7 % und bei etwa 40 % insgesamt 14 %.

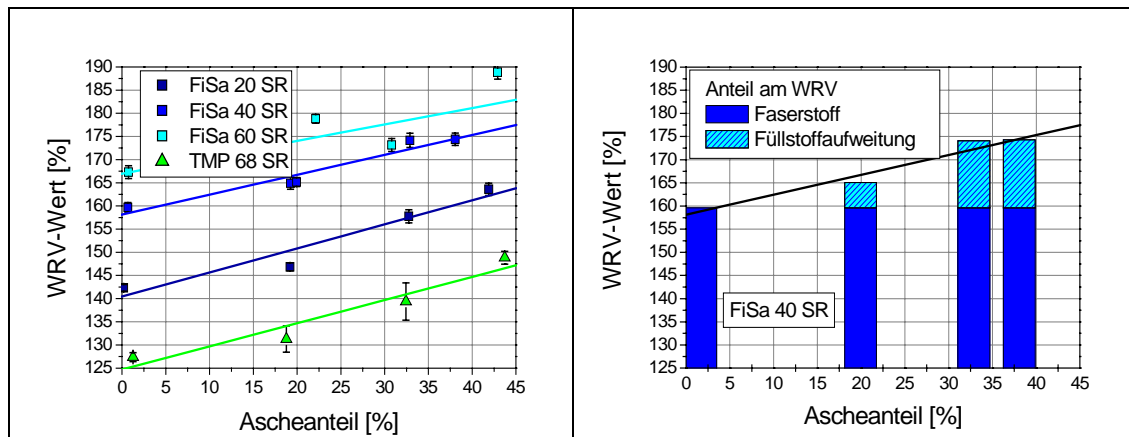


Abbildung 3.28: Berechnetes Wasserrückhaltevermögen von Faserstoffen in Gegenwart von Calciumcarbonat unter der Annahme, dass der Füllstoff keinen Anteil am WRV-Wert hat (links) und Zuordnung der Beiträge zum WRV-Wert durch den Faserstoff direkt und die aufweitende Wirkung des Füllstoffes (rechts)

In Abbildung 3.29 sind die Trocknungskurven des Fichtenzellstoffs mit zunehmendem Ascheanteil dargestellt, wobei es sich um die im Kapitel 3.4 beschriebenen aufbereiteten Trocknungskurven ab einem Feuchtigkeitsquotienten von 0,8 bzw. 0,5 g/g handelt.

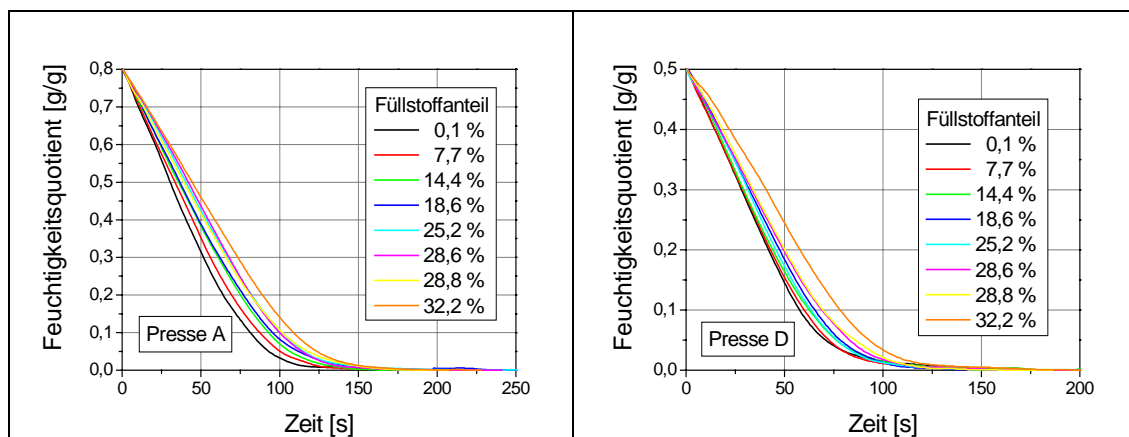


Abbildung 3.29: Trocknungskurven der mit Calciumcarbonat gefüllten Fichtensulfatblätter

Betrachtet man die Trocknungskurven, kann man zu dem irrigen Schluss kommen, dass mit zunehmendem Füllstoffanteil die Trocknung verlangsamt wird. Der Verlauf der einzelnen Kurven ist aber überwiegend durch die Zunahme des Flächengewichts zu erklären. Die Faserstoffmenge bleibt konstant und die Menge an Calciumcarbonat nimmt stetig zu. Vergleicht man aber Proben mit gleichem Flächengewicht, ergibt sich

das erwartete Bild, dass sich mit anorganischen Materialien gefüllte Papiere leichter trocknen lassen. Dies soll in Abbildung 3.30 am Beispiel von gefüllten und ungefüllten Probenblättern mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  gezeigt werden.

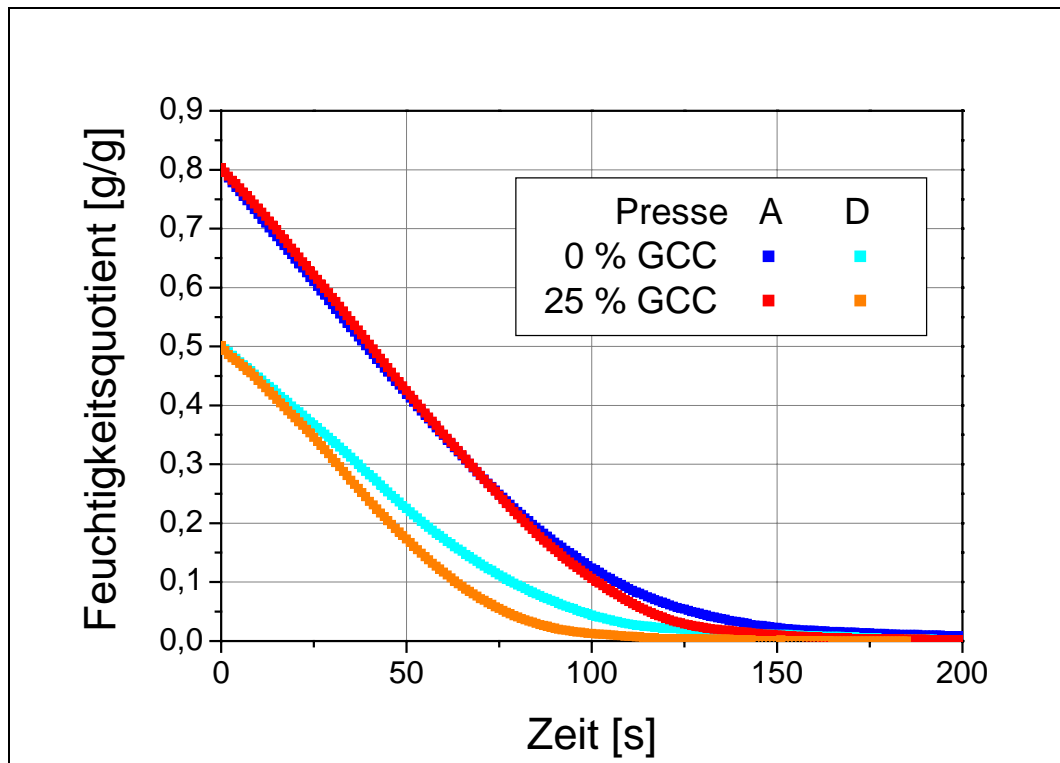


Abbildung 3.30: Trocknungsverhalten von ungefüllten und gefüllten Fichtensulfatzellstoffblättern mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$

In Abbildung 3.31 ist die partielle Faservlies-Dichte vor der Trocknung (links) sowie die Dichte nach der Trocknung mit steigendem Füllstoffanteil dargestellt.

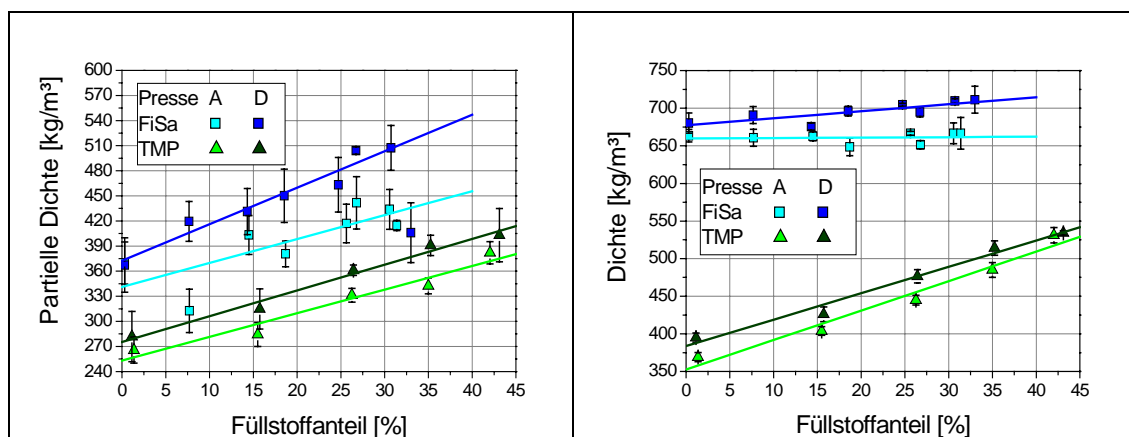
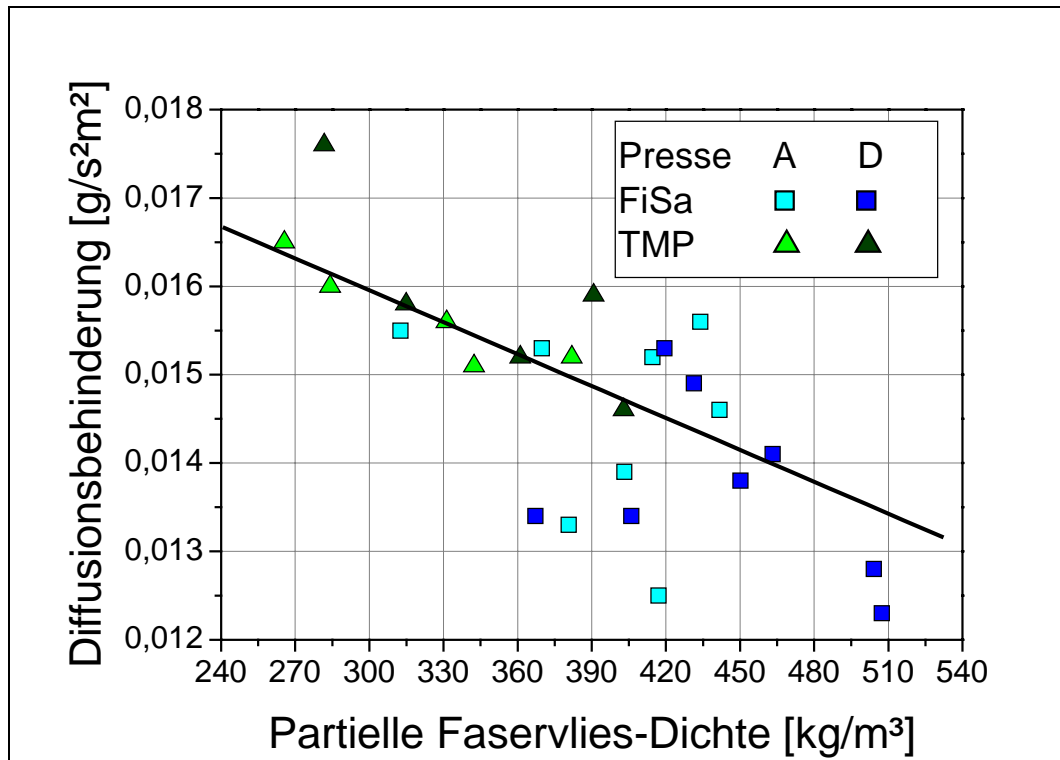


Abbildung 3.31: Partielle Dichte der GCC gefüllten Probenblätter vor der Trocknung (links) und Dichte nach der Trocknung (rechts)

Die partiellen Dichten steigen bei den untersuchten Papiervliesen erwartungsgemäß mit dem Füllstoffanteil an. Bei einem Füllstoffgehalt von 30 % ist unabhängig vom Faserstoff und den Pressenbedingungen ein absoluter Anstieg von  $90 \text{ kg/m}^3$  zu verzeichnen. Für mit Calciumcarbonat gefüllte Holzstoffblätter ist ein Anstieg um etwa  $110 \text{ kg/m}^3$  von 370 auf  $480 \text{ kg/m}^3$  zu verzeichnen. Die Dichte der trockenen, mit GCC gefüllten Fichtenzellstoffblätter bleibt auch mit höheren Füllstoffanteilen relativ konstant mit 650 bzw.  $700 \text{ kg/m}^3$ . Da die Dichte der gefüllten Zellstoffblätter trotz höheren Aschegehalten nur minimal ansteigt, wirken die Füllstoffpartikel als Spacer, die sich gleichmäßig auf der Oberfläche der Fasern ablagern.

Man beobachtet, wie in Abbildung 3.30 dargestellt, mit der Zunahme des Aschegehalts eine Verkürzung der Trocknungszeit. Um die Wirkung im diffusionskontrollierten Trocknungsabschnitt zu quantifizieren, werden, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, aus den Trocknungskurven (Abbildung 3.29) die Trocknungsgeschwindigkeiten berechnet. Man betrachtet die Steigung der Trocknungsgeschwindigkeitskurve im Bereich zwischen 0,3 und 0,15 g/g bzw. 0,2 und 0,1 g/g. In diesem Bereich kann man ausschließlich von einer diffusionskontrollierten Verdampfung ausgehen und die Unterschiede bei der Verringerung der Verdampfungsrate der einzelnen Papiere deutlich erkennen.

In Abbildung 3.32 ist die Abhängigkeit zwischen der Diffusionsbehinderung und der Zunahme der partiellen Dichte dargestellt.



In Abbildung 3.33 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen der Faserstoffe mit ansteigendem Füllstoffgehalt und Vorbehandlung durch die Presse zusammengestellt.

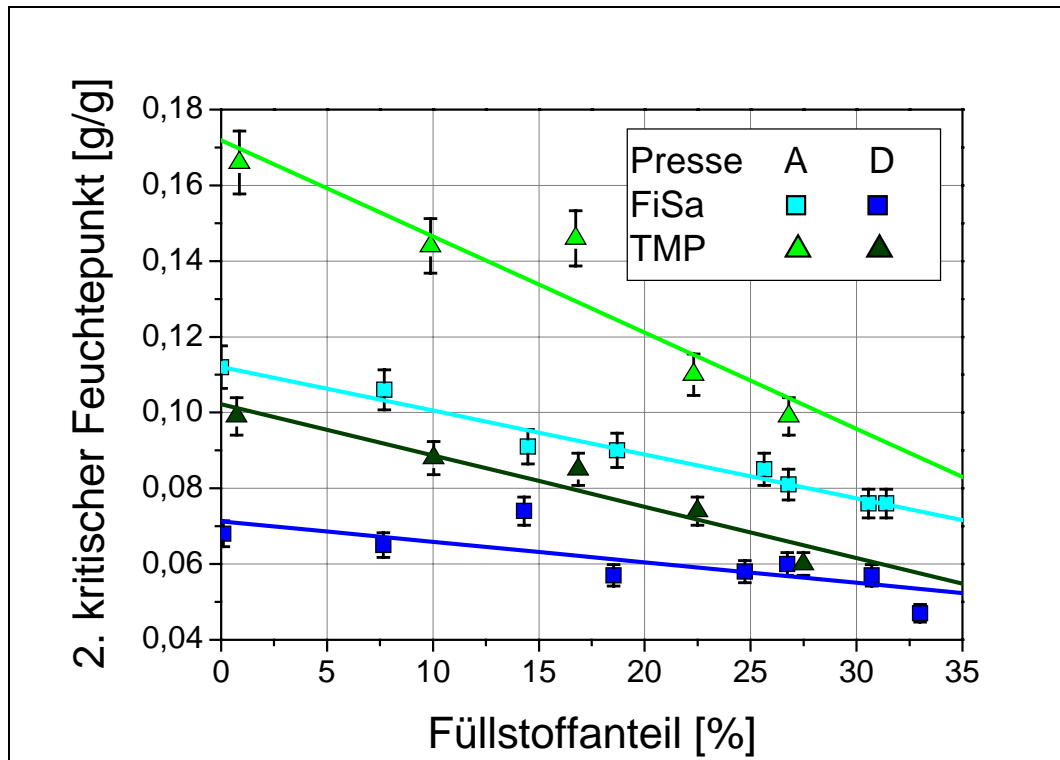


Abbildung 3.33: 2. kritische Feuchtepunkte der Faserstoffe bei unterschiedlichem Calciumcarbonatanteil

Wie auch schon für die 1. kritische Feuchtekonzentration, d.h. für das Wasserrückhaltevermögen, festgestellt, nimmt die 2. kritische Feuchtekonzentration mit steigendem Füllstoffanteil ab. Sie liegt bei den verwendeten Faserstoffen zwischen 0,07 g/g und 0,17 g/g, wobei der Holzstoff Konzentrationen von 0,17 g/g bzw. 0,11 g/g aufweist und der Fichtenzellstoff bei 0,11 g/g bzw. 0,07 g/g liegt. Bei einem Füllstoffgehalt von 25 % ist bei allen untersuchten Fasermaterialien eine Reduktion der 2. kritischen Feuchtekonzentration zu beobachten. Die Wirkung des Calciumcarbonats ist bei Holzstoff größer als bei Zellstoff. Die relative Verringerung des Feuchtepunktes bei 25 % Füllstoff beträgt bei dem TMP 36,5 bzw. 33 % und bei dem gemahlenen Sulfatzellstoff 27,8 bzw. 20 %. Des Weiteren geht anders als bei den reinen Faserstoffen, bei dem mit der Verdopplung des Anpressdrucks die 2. kritische Feuchtekonzentration unabhängig vom Mahlgrad um einen konstanten Wert gesenkt wird, ein Teil der Wirkung des Füllstoffs durch die Pressenvorbehandlung mit hohem Anpressdruck verloren.

Es kommt wiederum die Spacerwirkung des Füllstoffes zum Tragen. Durch den Pressendruck werden, wie in Abbildung 3.34 schematisch dargestellt, die Fasern im Vlies stärker aneinander gedrückt, so dass weniger freie Oberfläche für Wasser zur Verfügung steht. Sind aber zwischen den Fasern starre Füllstoffpartikel eingelagert, können sich die Fasern nicht in diesem Maß annähern und es bleibt mehr Oberfläche, die mit Wasser belegt werden kann.

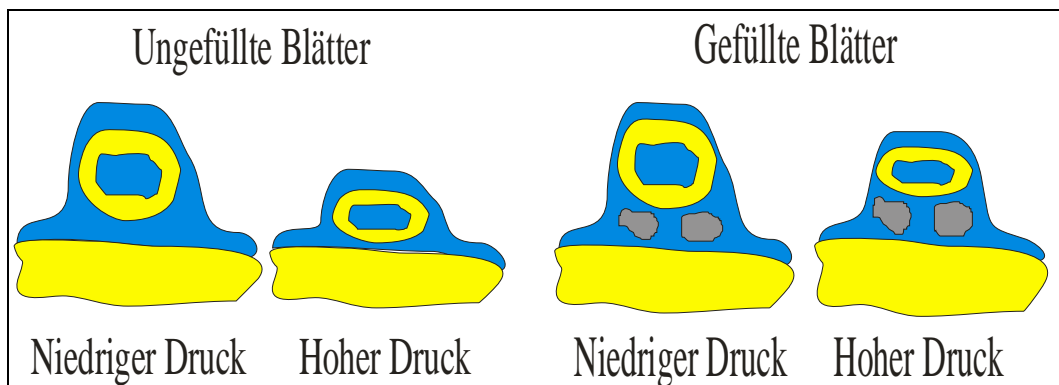


Abbildung 3.34: Spacerwirkung der Füllstoffpartikel zwischen den Fasern

### 3.5.2 Kaolin

Neben dem gemahlenen Calciumcarbonat sollte auch Kaolin als Füllstoff untersucht werden. Kaolin ist im Allgemeinen besser retenierbar. Die Zugabemengen wurden wie bei den Versuchen mit Calciumcarbonat variiert. Die Füllstoffretention betrug aber nur 5 bis 7 % bei dem untersuchten Zellstoff und etwa 40 % bei dem Holzstoff. Der Füllstoffanteil im Papier stieg mit der eingesetzten Füllstoffmenge auf 32 bzw. 47 % an (Abbildung 3.35).



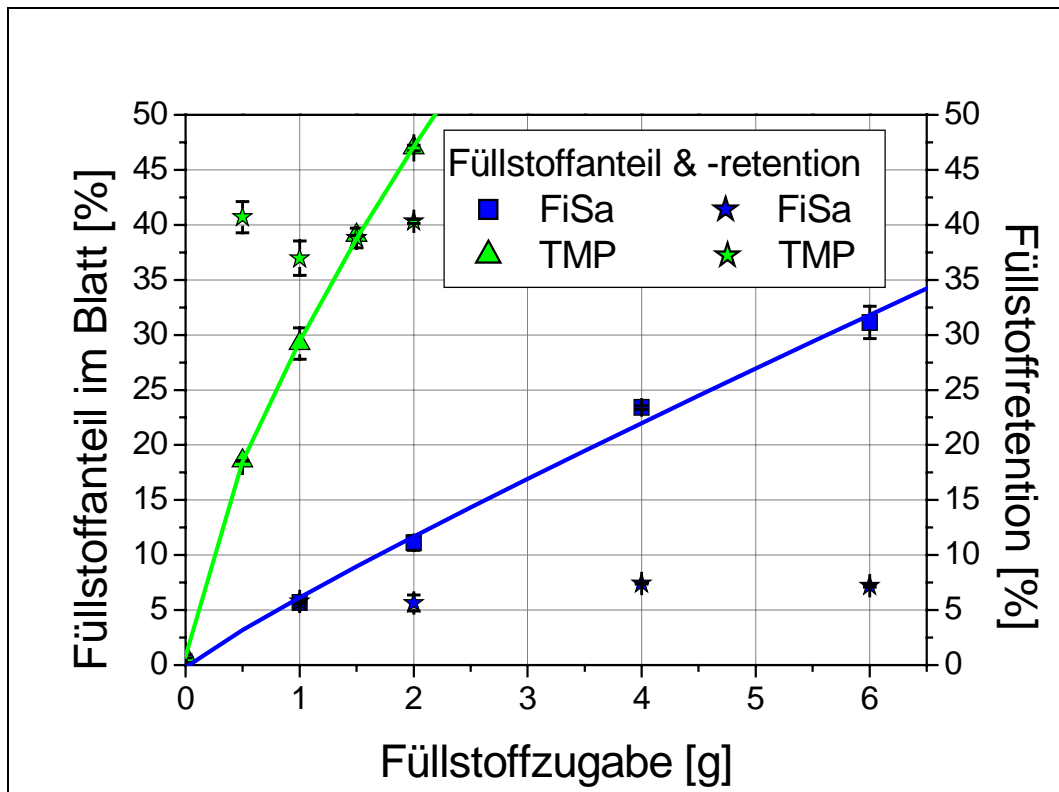


Abbildung 3.35: Kaolingealte der Proben und Retention

Wie für die Mischungen aus Faserstoffen und Calciumcarbonat wurde ebenfalls das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoff-Kaolinmischungen bestimmt. In Abbildung 3.36 (links) sind die Wasserrückhaltewerte des Holzstoffes sowie des gemahlene Fichtensulfatzellstoffes mit unterschiedlichem Kaolinanteil dargestellt. Mit zunehmendem Füllstoffanteil nimmt, wie bei dem Einsatz von Calciumcarbonat beobachtet, das Wasserrückhaltevermögen ab.

Man benutzt für die Interpretation der Ergebnisse die in Kapitel 3.5.1 dargestellten beiden Betrachtungsweisen. Zum Einen verändern die Füllstoffe im Verbund mit Faserstoffen direkt nicht das Wasserrückhaltevermögen und zum Anderen wirkt der Füllstoff indirekt durch Aufweitung des an die Fasern gebundenen Hydrogels auf das Wasserrückhaltevermögen.

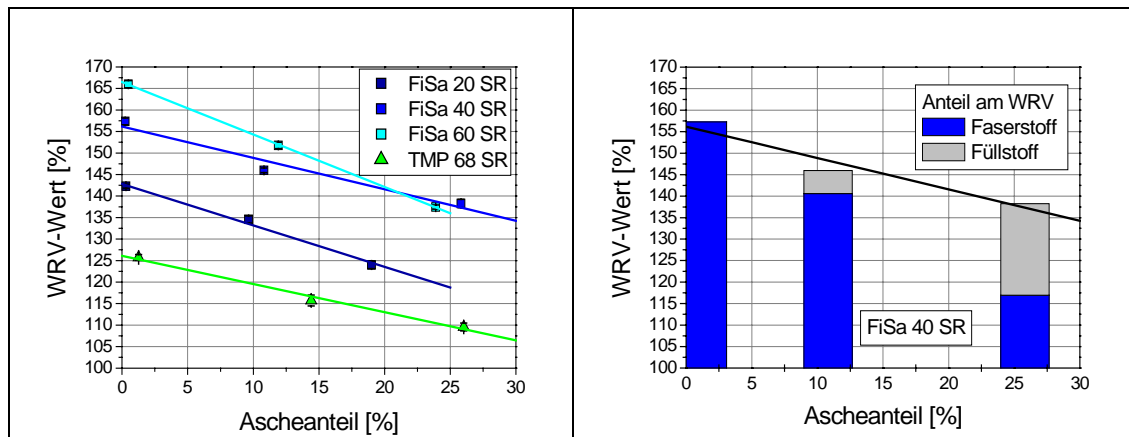


Abbildung 3.36: Wasserrückhaltevermögen von Faserstoffen mit Kaolin (links)  
Zuordnung des WRV-Wertes nach Faser- und Füllstoffanteil (rechts)

Geht man von einer direkten Wirkung der Füllstoffe auf den WRV-Wert und eines nicht veränderten Wasserrückhaltevermögens der Faserstoffe aus, liegen die WRV-Werte des Holzstoffes bei 125 % und des gemahlenen Fichtenzellstoffes zwischen 140 und 170 %. Für das Kaolin im Fasergefüge kann danach ein direktes Wasserrückhaltevermögen von etwa 50 % pro Gramm ermittelt werden. Am Beispiel von gemahlenem Fichtensulfatzellstoff (40 SR) ist die Abnahme des Wasserrückhaltevermögens mit erhöhtem Kaolinanteil in Abbildung 3.37 (rechts) verdeutlicht. Bei einem Aschegehalt von 10 % beträgt der Anteil des Kaolins am WRV-Wert 5 % und der des Faserstoffs 140 %. Bei einer Steigerung des Aschegehaltes auf 25 % steigt der Anteil des Kaolins auf 21 % und der des Faserstoffs sinkt auf ca. 116 %.

Unter der Annahme, dass der Füllstoff selbst kein nennenswertes Wasserrückhaltevermögen hat, sondern die Wasserspeicherkapazität des Faserstoffs erhöht, erhält man eine rechnerische Erhöhung des WRV-Wertes mit zunehmendem Aschegehalt (Abbildung 3.37 links). Die dafür verantwortlich zu machende Aufweitung der Wasserhülle des Faserstoffs durch die Füllstoffpartikel ist am Beispiel des gemahlenen Fichtenzellstoffes in Abbildung 3.37 (rechts) dargestellt. Bei einem Ascheanteil von 10 % beträgt die Erhöhung des WRV-Wertes 6,5 % und bei etwa 25 % Asche insgesamt 29 %.

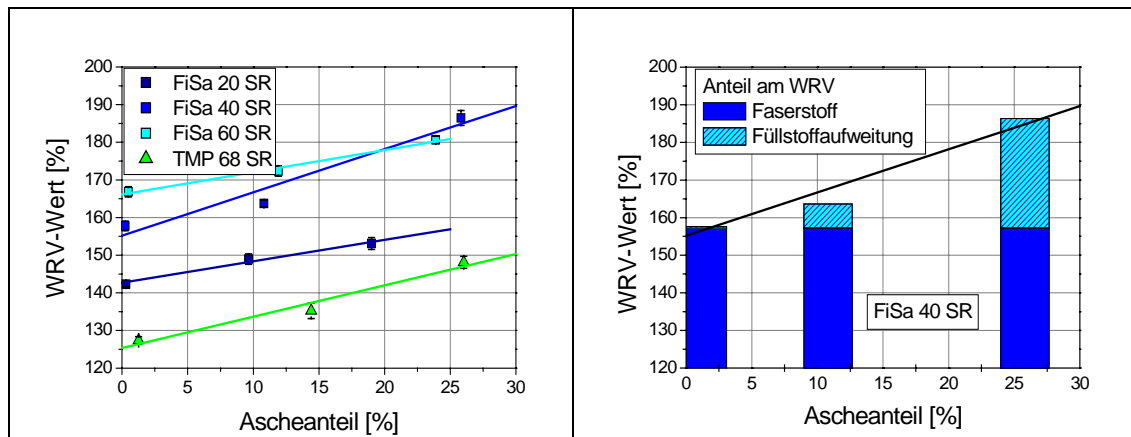


Abbildung 3.37: Berechnetes Wasserrückhaltevermögen von Faserstoffen mit Kaolin unter der Annahme, dass der Füllstoff keinen Anteil am WRV-Wert hat (links) und die Zuordnung des WRV-Wertes zum Beitrag des Faserstoffs und die aufweitende Wirkung des Füllstoffes (rechts)

In Abbildung 3.38 sind die Trocknungskurven des Fichtenzellstoffs mit zunehmendem Kaolinanteil dargestellt, wobei es sich um die im Kapitel 3.4 beschriebenen aufbereiteten Trocknungskurven ab einen Feuchtigkeitsquotienten von 0,8 bzw. 0,5 g/g handelt.

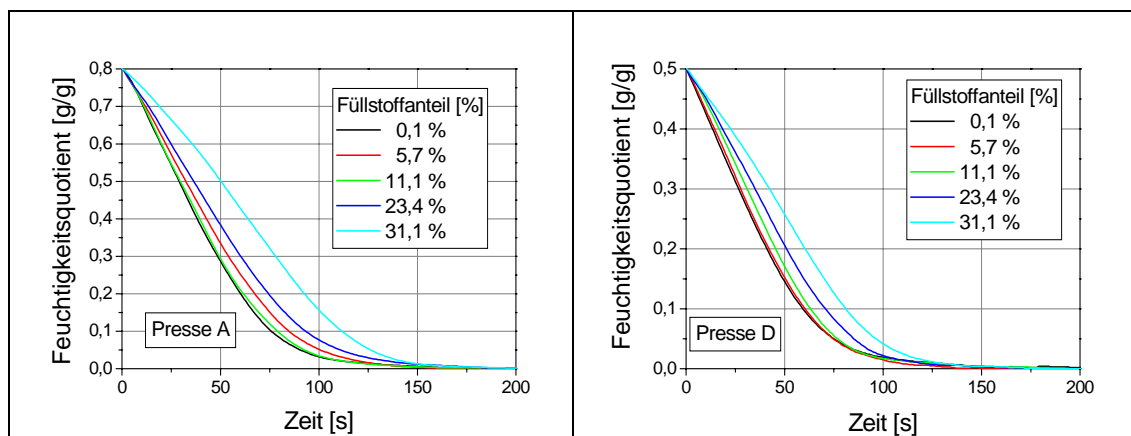


Abbildung 3.38 Trocknungskurven der mit Kaolin gefüllten Fichtensulfatblätter

Wie in Kapitel 3.5.1 schon beschrieben, kann anhand der Trocknungskurven der Trugschluss entstehen, dass mit zunehmendem Füllstoffanteil die Trocknung verlangsamt wird. Vergleicht man aber Proben mit gleichem Flächengewicht, ergibt sich das erwartete Bild, dass sich mit anorganischen Materialien gefüllte Papiere leichter trocknen lassen. Dies soll in Abbildung 3.39 am Beispiel von gefüllten und ungefüllten Probenblättern mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> gezeigt werden.

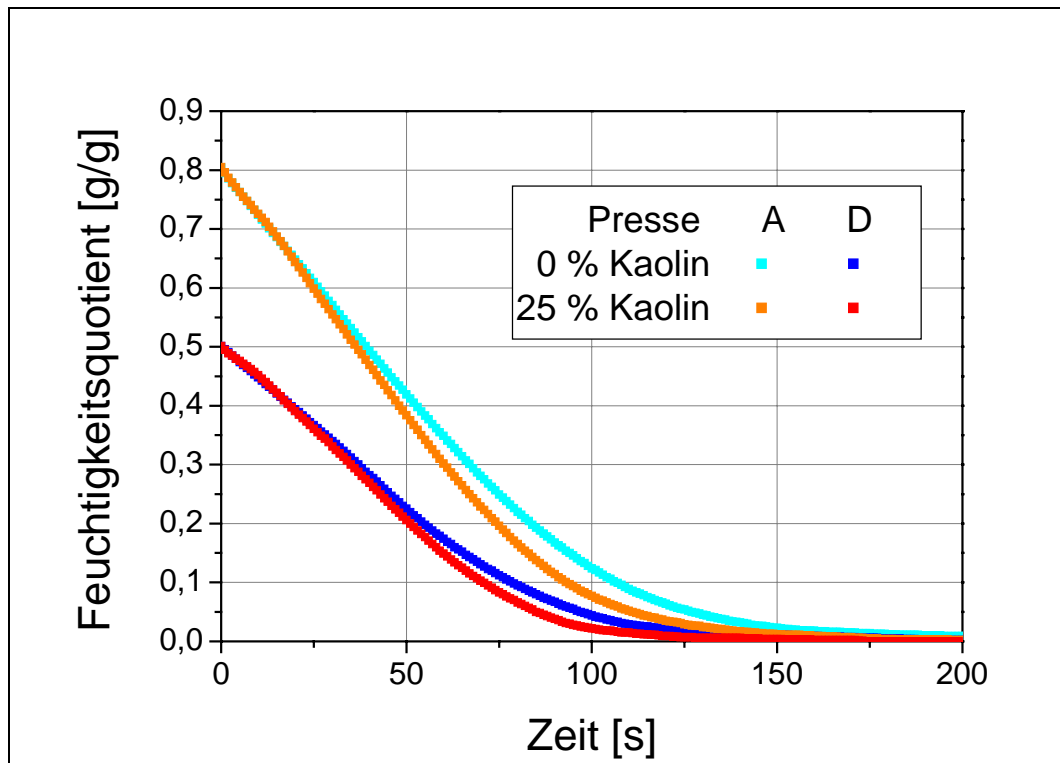


Abbildung 3.39: Trocknungsverhalten von ungefüllten und gefüllten Fichtensulfatzellstoffblättern mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$

In Abbildung 3.40 ist die partielle Faservlies-Dichte vor der Trocknung (links) sowie die Dichte nach der Trocknung mit steigendem Kaolinanteil dargestellt.

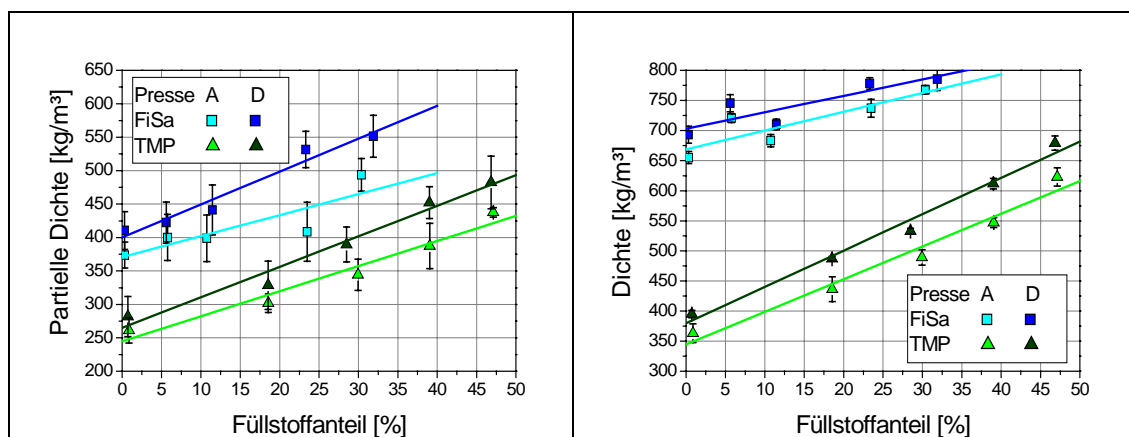


Abbildung 3.40: Partielle Dichte der mit Kaolin gefüllten Probenblätter vor der Trocknung (links) und Dichte nach der Trocknung (rechts)

Die partiellen Dichten steigen bei den untersuchten Faserstoffen mit dem Füllstoffanteil linear an. Bei einem Füllstoffgehalt von 30 % ist bei dem TMP ein absoluter Anstieg von  $120 \text{ kg/m}^3$  zu verzeichnen. Bei dem Zellstoff fällt diese Dichteerhöhung mit  $140 \text{ kg/m}^3$  noch stärker aus. Die Dichte der trockenen, mit Kaolin gefüllten Proben-

blätter der beiden Faserstoffarten steigt im gleichen Maß wie die scheinbare Dichte an. Für die mit Kaolin gefüllten Holzstoffblätter ist ein Anstieg um etwa  $150 \text{ kg/m}^3$  von  $360$  auf  $510 \text{ kg/m}^3$  zu verzeichnen. Bei den Zellstoffblättern liegt die Erhöhung der Dichte bei ca.  $100 \text{ kg/m}^3$ .

Wie schon bei den Calciumcarbonat gefüllten Blättern beobachtet man, wie in Abbildung 3.39 dargestellt, mit steigendem Kaolinanteil in den Probeblättern eine kürzere Trocknungszeit. Dies ist auf eine höhere Verdampfungsrate im diffusionskontrollierten Trocknungsabschnitt zurückzuführen. Um diese zu quantifizieren, wird die Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, bestimmt. Diese wird durch die Steigung der Trocknungsgeschwindigkeitskurve in Bereich zwischen  $0,3$  und  $0,15 \text{ g/g}$  bzw.  $0,2$  und  $0,1 \text{ g/g}$  beschrieben. In Abbildung 3.41 ist die Abhängigkeit zwischen der Diffusionsbehinderung und der Zunahme der partiellen Dichte dargestellt.

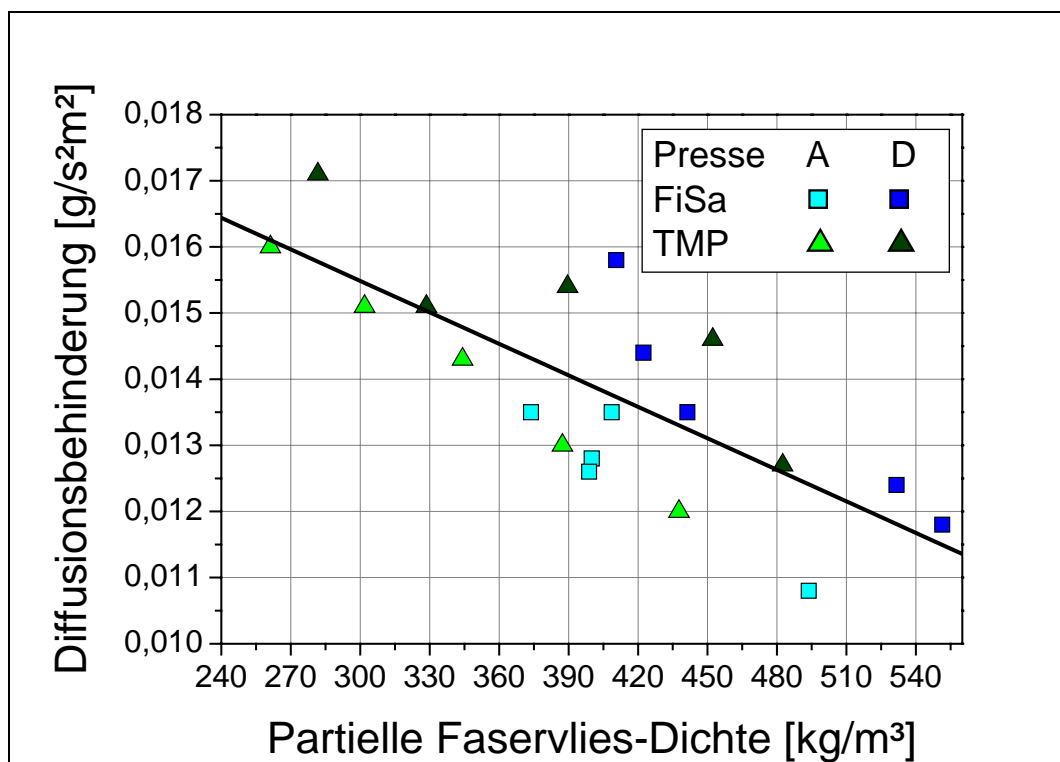


Abbildung 3.41: Zunahme der Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der partiellen Dichte des Blattgefüges

Wie schon bei den mit Calciumcarbonat gefüllten Blättern beobachtet man auch bei den mit Kaolin gefüllten Proben eine geringere Diffusionsbehinderung mit zunehmender partieller Papiervlies-Dichte. Die Dichte des Kaolins ist vergleichbar mit dem in Kapitel

3.5.1 verwendeten gemahlenem Calciumcarbonat. Kaolin scheint die Diffusion des Wassers durch das Papiergefüge noch weniger zu behindern als Calciumcarbonat.

In Abbildung 3.42 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen der Faserstoffe mit ansteigendem Kaolingehalt und Vorbehandlung durch die Presse dargestellt.

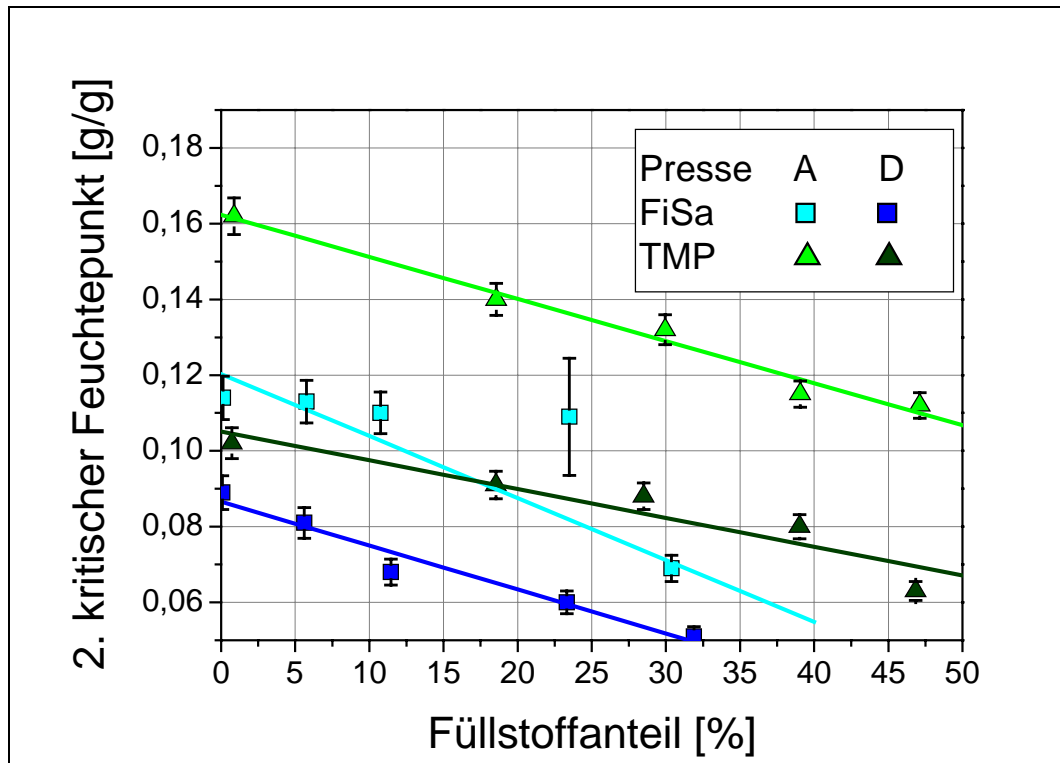


Abbildung 3.42: 2. kritische Feuchtepunkte der Faserstoffe bei unterschiedlichem Kaolinanteil

Wie bei der 1. kritischen Feuchtekonzentration, d.h. dem Wasserrückhaltevermögen beobachtet, nimmt auch die 2. kritische Feuchtekonzentration mit steigendem Füllstoffanteil ab. Sie liegt bei den verwendeten Faserstoffen zwischen 0,07 g/g und 0,165 g/g, wobei der Holzstoff Konzentrationen von 0,165 g/g bzw. 0,105 g/g aufweist und der Fichtenzellstoff bei 0,11 g/g bzw. 0,09 g/g liegt. Bei einem Füllstoffgehalt von 25 % ist bei allen untersuchten Fasermaterialien eine Reduktion der kritischen Feuchtekonzentration festzustellen. Die Wirkung des Kaolins ist, anders als bei GCC, auf den Holzstoff kleiner als auf den Zellstoff. Die relative Verringerung des Feuchtepunktes bei 25 % Füllstoff beträgt bei dem TMP 19 bzw. 18 % und bei dem gemahlenen Sulfatzellstoff 33 bzw. 35 %. Wie bei den mit Calciumcarbonat gefüllten Proben beobachtet man durch die Pressenvorbehandlung mit hohem Anpressdruck einen Effekt auf den 2. kritischen Feuchtepunkt. Während man bei reinen Faserstoffen mit der

Verdopplung des Anpressdrucks die 2. kritische Feuchtekonzentration unabhängig von Mahlgrad um einen konstanten Wert senkt, wird ein kleiner Teil der Wirkung des Füllstoffes dadurch kompensiert, da er als Spacer wirkt (vergleiche Kapitel 3.5.1). Durch die Plättchenform des Kaolins ist diese Spacerwirkung aber kleiner als bei Calciumcarbonat.

### 3.5.3 Infrarotaktiver Füllstoff

Bei dem infrarotaktiven Füllstoff handelte es sich um ein antimondotiertes Zinnoxid. Es wird anders als gemahlenes Calciumcarbonat oder Kaolin nicht in der Papierherstellung eingesetzt. Es findet Anwendung in Farben und Lacken. Es wurde im Rahmen der Untersuchungen benutzt, da man sich durch die besonderen IR-Absorptionseigenschaften des Pigments eine Verbesserung in der Trocknung erhoffte. In Abbildung 3.43 ist der Gehalt im Blatt sowie die Retention des Füllstoffs in Abhängigkeit von der Zugabemenge dargestellt. Der Füllstoffanteil im Papier stieg mit der eingesetzten Füllstoffmenge auf etwa 35 % an. Die Füllstoffretention betrug 12 bis 17 % bei dem Zellstoff. Die bessere Retention des Pigments im Vergleich zu den üblichen Füllstoffen ist mit der größeren mittleren Korngröße zu erklären.

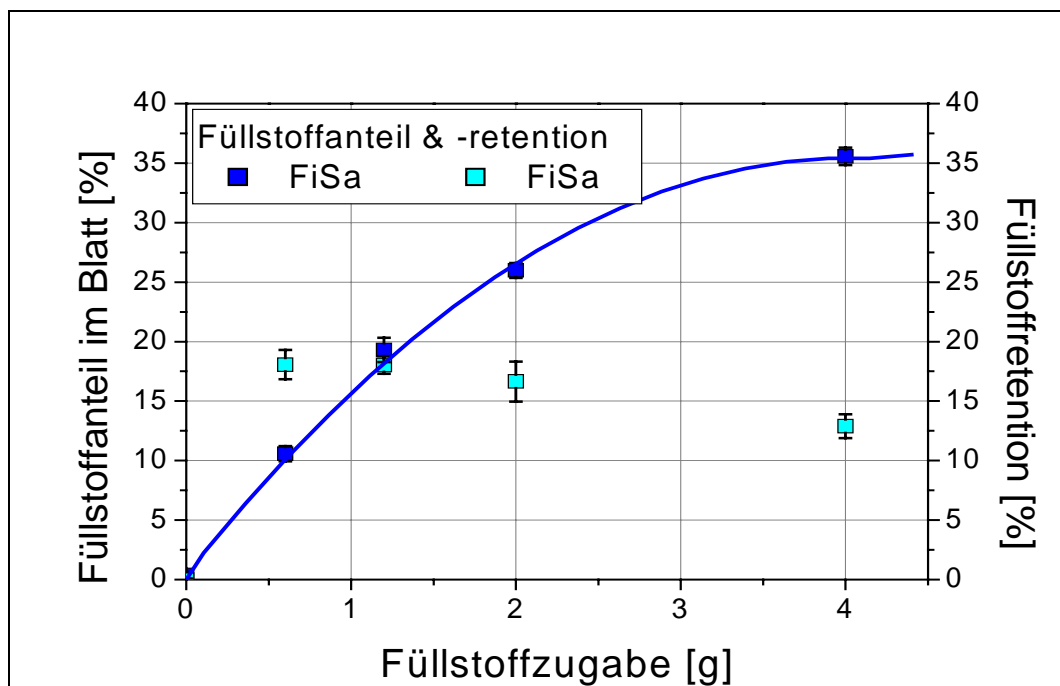


Abbildung 3.43: Pigmentgehalte der Proben und Retention

Es wurde das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoff-Pigmentmischungen bestimmt. Wie schon für die herkömmlichen Füllstoffe wurden die Ergebnisse des Wasserrückhaltevermögens für das Gemisch aus gemahlenem Fichtensulfatzellstoff und Zinnoxid nach den in Kapitel 3.5.1 dargestellten Ansätzen betrachtet.

In Abbildung 3.44 (links) sind die WRV-Werte des Zellstoffes mit unterschiedlichem Pigmentanteil dargestellt, wenn der Füllstoff direkt einen Beitrag zum Rückhaltevermögen liefert. Das Wasserrückhaltevermögen des Pigments betrug unter dieser Annahme etwa 13 % pro Gramm. Unter der Annahme, dass der Füllstoff kein nennenswertes Wasserrückhaltevermögen hat und indirekt auf den Faserstoff wirkt, ergeben sich für den Fichtenzellstoff die in Abbildung 3.44 (rechts) dargestellten Wasserrückhaltewerte. Der aufweitende Effekt des Zinndioxidpigments auf die Wasserhülle des Fasermaterials lag bei einem Aschegehalt von 10 % bei 1 % und bei 20 % Aschegehalt bei 3 %.

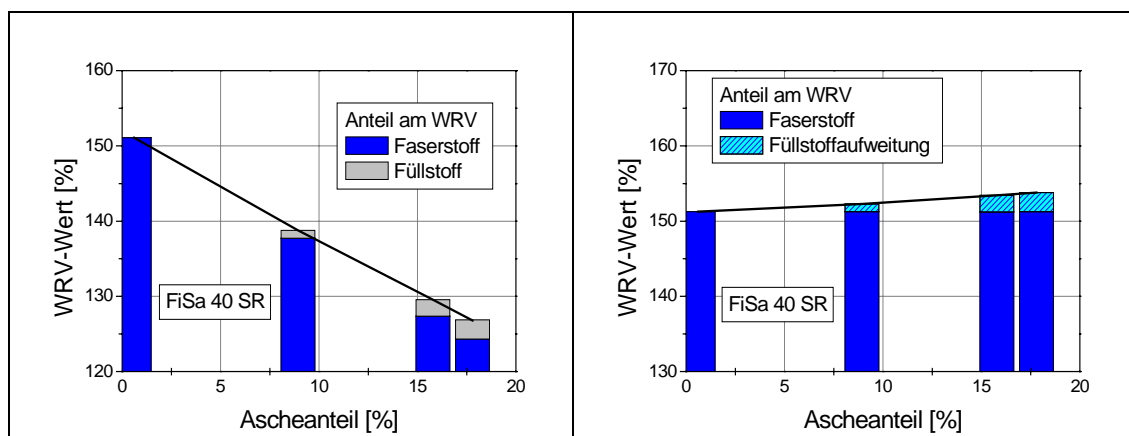


Abbildung 3.44: Wasserrückhaltevermögen von Zellstoffs mit IR-Pigment  
die direkte Wirkung des Füllstoffs (links)  
die berechnete, indirekte Wirkung des Füllstoffs (rechts)

In Abbildung 3.45 sind die im Kapitel 3.4 beschriebenen aufbereiteten Trocknungskurven des Fichtenzellstoffs mit zunehmendem Ascheanteil dargestellt.



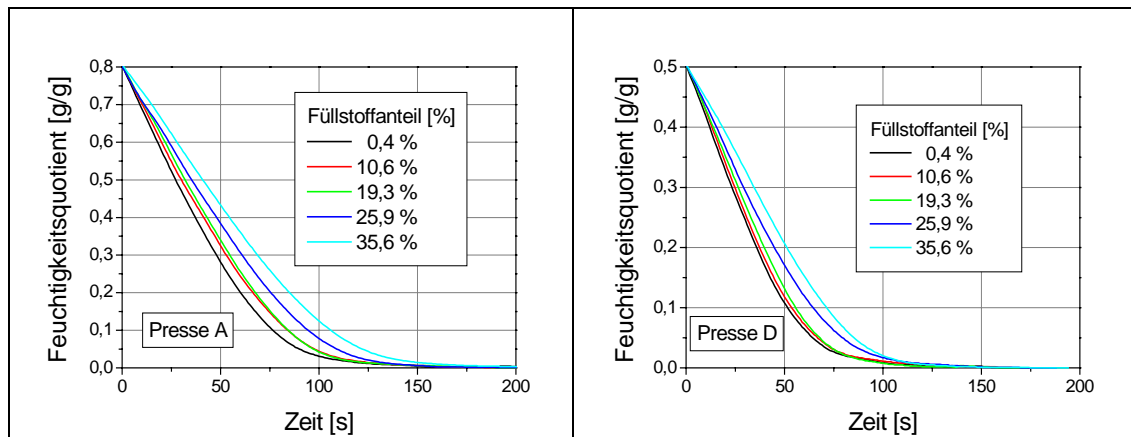


Abbildung 3.45: Trocknungskurven der mit IR-Pigment gefüllten Fichtensulfatblätter

Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln erwähnt, besteht die Gefahr der Missinterpretation der dargestellten Trocknungskurven im Zusammenhang mit dem Füllstoffanteil. Bei einem Vergleich zwischen einem ungefüllten und einem mit dem infrarotaktiven Pigment gefüllten Blatt mit gleichem Flächengewicht fand man ähnliche Ergebnisse wie mit den herkömmlichen Füllstoffen.

In Abbildung 3.46 ist die partielle Faservlies-Dichte vor der Trocknung (links) sowie die Dichte nach der Trocknung (rechts) mit steigendem Füllstoffanteil dargestellt.

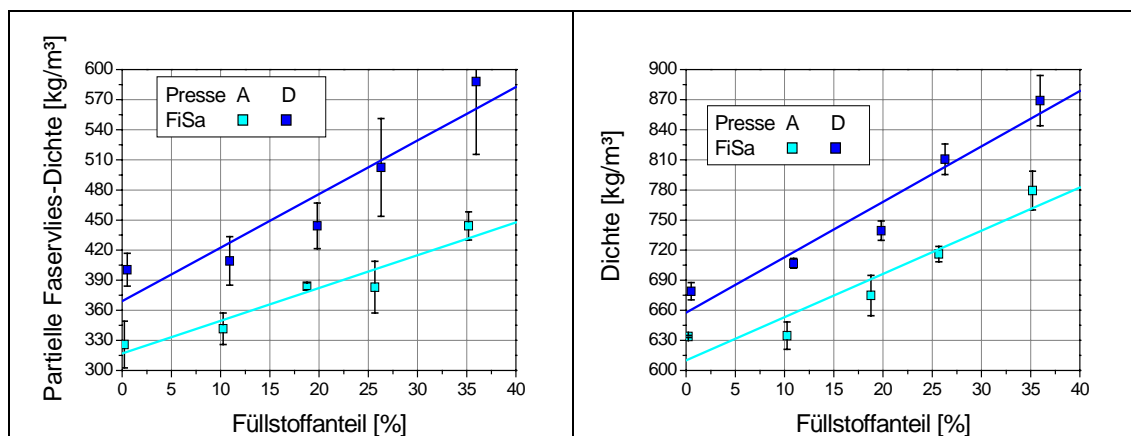


Abbildung 3.46: Partielle Dichte der mit IR-Pigment gefüllten Probenblätter vor der Trocknung (links) und Dichte nach der Trocknung (rechts)

Die partielle Dichte steigt bei dem Faserstoff mit dem Füllstoffanteil linear an. Bei einem Füllstoffgehalt von 30 % ist ein absoluter Anstieg von 120 kg/m³ zu verzeichnen. Die Dichte der trockenen, mit Zinndioxid gefüllten Probenblätter steigt im gleichen Maß wie die partielle Papiervlies-Dichte an.

Analog zu den mit herkömmlichen Füllstoffen gefüllten Blättern verzeichnet man, wie in Abbildung 3.45 gezeigt, auch mit dem Zinnoxidpigment eine Verringerung der Trocknungszeit. Dies ist auf eine höhere Trocknungsrate im diffusionskontrollierten Trocknungsabschnitt zurückzuführen. Zur Quantifizierung der Wirkung des Pigmenteinsatzes wird die Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit bestimmt (Kapitel 3.4). In Abbildung 3.47 ist die Abhängigkeit zwischen der Diffusionsbehinderung und der Zunahme der partiellen Dichte dargestellt.

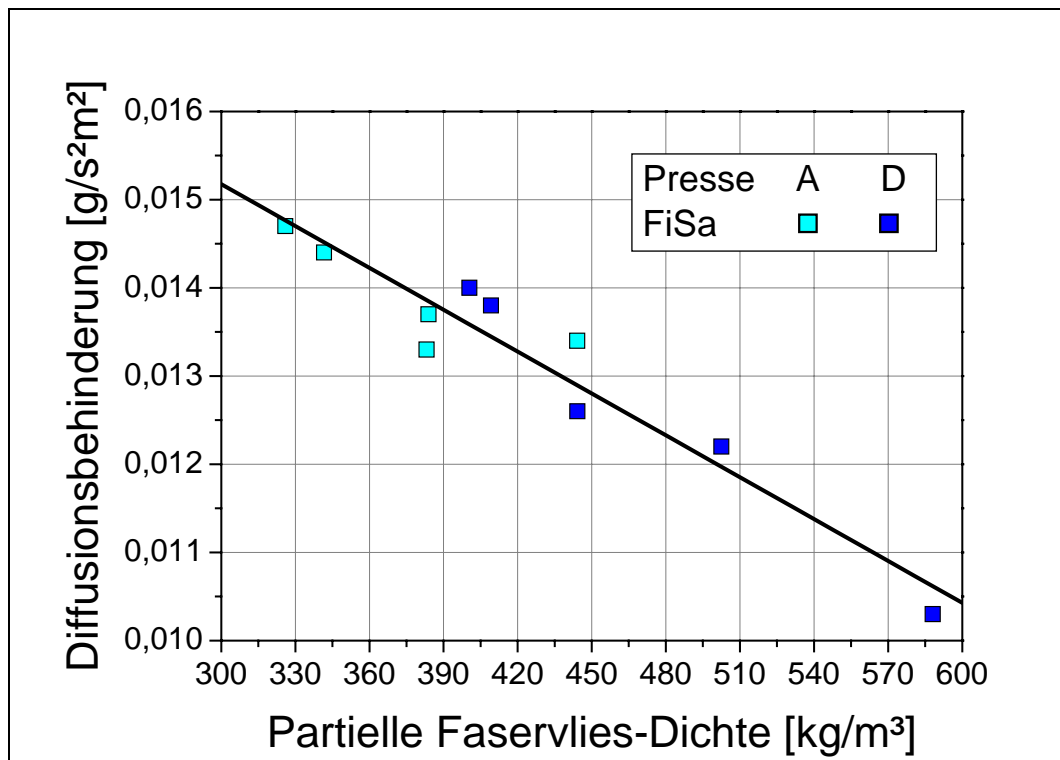


Abbildung 3.47: Zunahme der Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der partiellen Dichte des Blattgefüges

Wie schon bei den mit herkömmlichen Füllstoffen gefüllten Blättern beobachtet man auch bei diesen Proben eine geringere Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit mit zunehmender partieller Papiervlies-Dichte. Ein Grund dafür ist, wie schon in Kapitel 3.5.1 und 3.5.2 angedeutet, in der geringeren Behinderung der Diffusion des Wassers durch das mit anorganischen Partikeln gefüllte Papiergefüge zu suchen. Eine weitere Ursache ist mit der besseren Absorption der Infrarotstrahlung und Wärmeabgabe dieses Pigments zu finden.

In Abbildung 3.48 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen des Fichtensulfatzellstoffs mit ansteigendem Zinndioxidgehalt und der Vorbehandlung durch die Presse dargestellt.

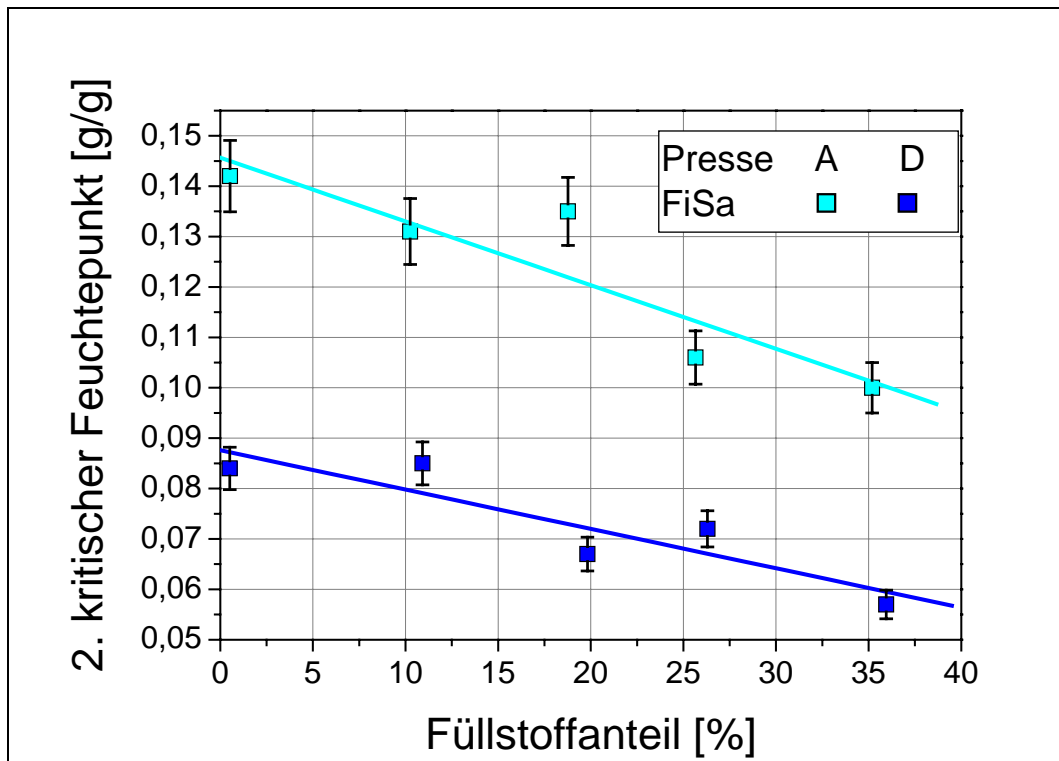


Abbildung 3.48: 2. kritische Feuchtepunkte des Zellstoffs bei unterschiedlichem IR-Pigmentanteil

Die 2. kritische Feuchtekonzentration nimmt mit zunehmendem Füllstoffanteil ab. Für den Sulfatzellstoff liegt sie bei 0,085 g/g und 0,145 g/g. Bei einem Füllstoffgehalt von 25 % ist eine relative Reduktion der kritischen Feuchtekonzentration um 25 bzw. 22 % festzustellen. Anders als bei den mit herkömmlichen Füllstoffen gefüllten Proben scheint das Zinnoxidpigment nicht die Spacerwirkung aufzuweisen. Es ist denkbar, dass die relativ großen Partikel durch den hohen Anpressdruck aus den Faserzwischenräumen herausgedrückt werden.

### 3.5.4 Zusammenfassung der Füllstoffeinflüsse

Die Untersuchung der Einflüsse der Füllstoffe auf die Trocknung hat eindeutig gezeigt, dass eine Substitution von Fasermaterialien durch anorganische Füllstoffe die Trocknung des Papiers begünstigt. Diese Ergebnisse sind nicht unerwartet, wird doch

ein hygroskopisches Material gegen eines ersetzt, welches keinen oder einen sehr viel geringeren hygroskopischen Charakter aufweist.

In Abbildung 3.49 ist ein Vergleich der charakteristischen Punkte der Trocknungskurven – der 1. und 2. kritische Feuchtepunkt sowie die Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit im diffusionskontrollierten Trockenabschnitt – von ungefüllten bzw. mit 25 % Füllstoff gefüllten Papierproben mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> dargestellt.

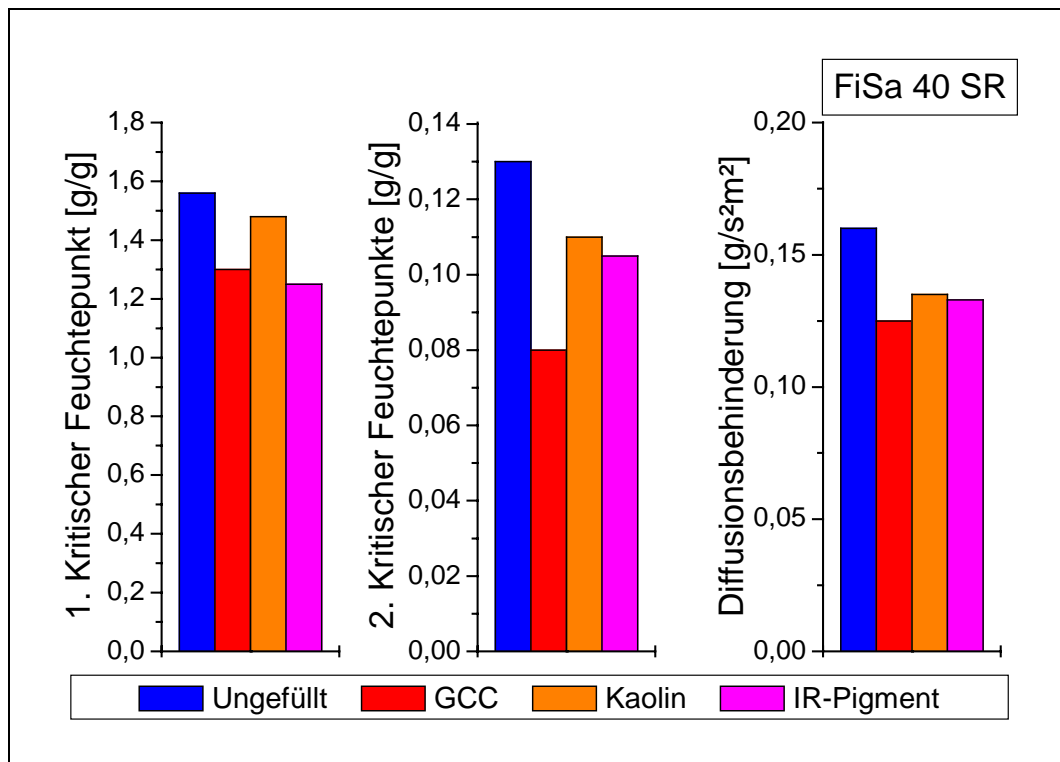


Abbildung 3.49: Vergleich der charakteristischen Trocknungsdaten von ungefüllten und gefüllten Proben gleichen Flächengewichts

Am Beispiel der ungefüllten und gefüllten Fichtensulfatzellstoffblätter ist deutlich zu erkennen, dass der Austausch von Faserstoff durch Füllstoffe sich günstig auf die Trocknung auswirkt. Es wird aber auch klar, dass durch eine Reduzierung des Faseranteils auf 75 % nicht gleichzeitig die betrachteten Kenngrößen der Trocknung um 25 % verringert werden. Die Absenkung der Kenngrößen liegt abhängig vom eingesetzten Füllstoff im Bereich von 10 bis 20 %.

Um die Trocknungsfähigkeit der Papiere zu verbessern, ist es wichtig, neben dem Austausch der Faserstoffe durch Füllstoffe auch zu gewährleisten, dass der Hauptteil des nach der Presse im Papiergefüge verbliebenen Wassers in der Trocknungsphase mit

konstanter Verdampfungsrate entfernt wird. Daraus ergibt sich, dass die 1. kritische Feuchtekonzentration möglichst klein sein soll. Betrachtet man am Beispiel von gemahlenem Fichtensulfatzellstoff die Entwicklung des Wasserrückhaltevermögens mit zunehmendem Füllstoffgehalt, ist klar eine Abnahme des WRV-Werts zu verzeichnen. Ebenso deutlich ist aber auch, dass die Anwesenheit der anorganischen Partikel auch einen Beitrag zum Wasserrückhaltevermögen liefern (Abbildung 3.50).

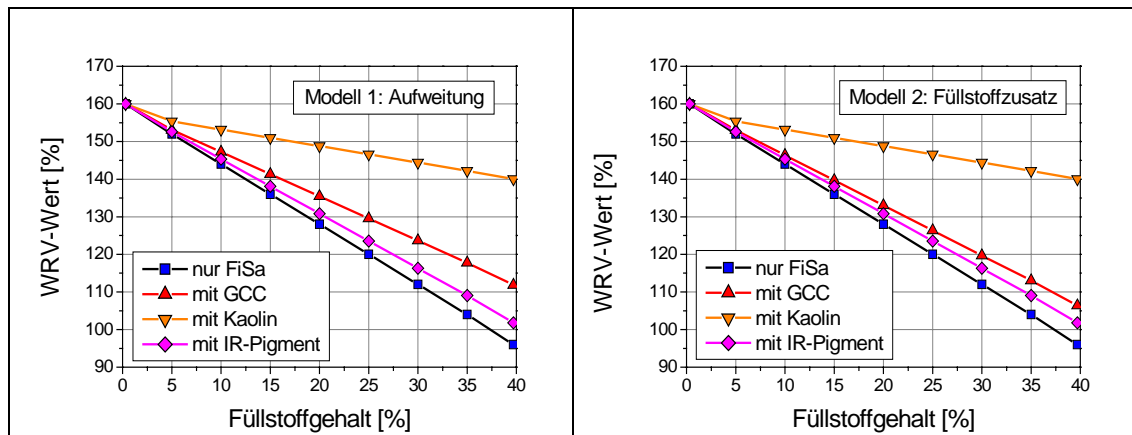


Abbildung 3.50: Zunahme des WRV-Werts des Faserstoffs in Gegenwart von Füllstoffen

Den größten Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen hat unter den untersuchten Füllstoffen das Kaolin, gefolgt vom GCC und dem infrarotaktiven Pigment. Der Einfluss des Kaolins lässt sich zum Einen durch die chemische Struktur des Minerals, in der Wasser zwischen den Aluminosilikatschichten eingelagert wird (ca. 13 % bei dem verwendeten Kaolin), und zum Anderen durch die Bildung von voluminösen Strukturen in Form von Kartenhäusern oder Bändern erklären.<sup>[94]</sup>

Für die Wirkung der Füllstoffe sollen zwei Erklärungsmodelle herangezogen werden, die in Abbildung 3.51 schematisch dargestellt sind.

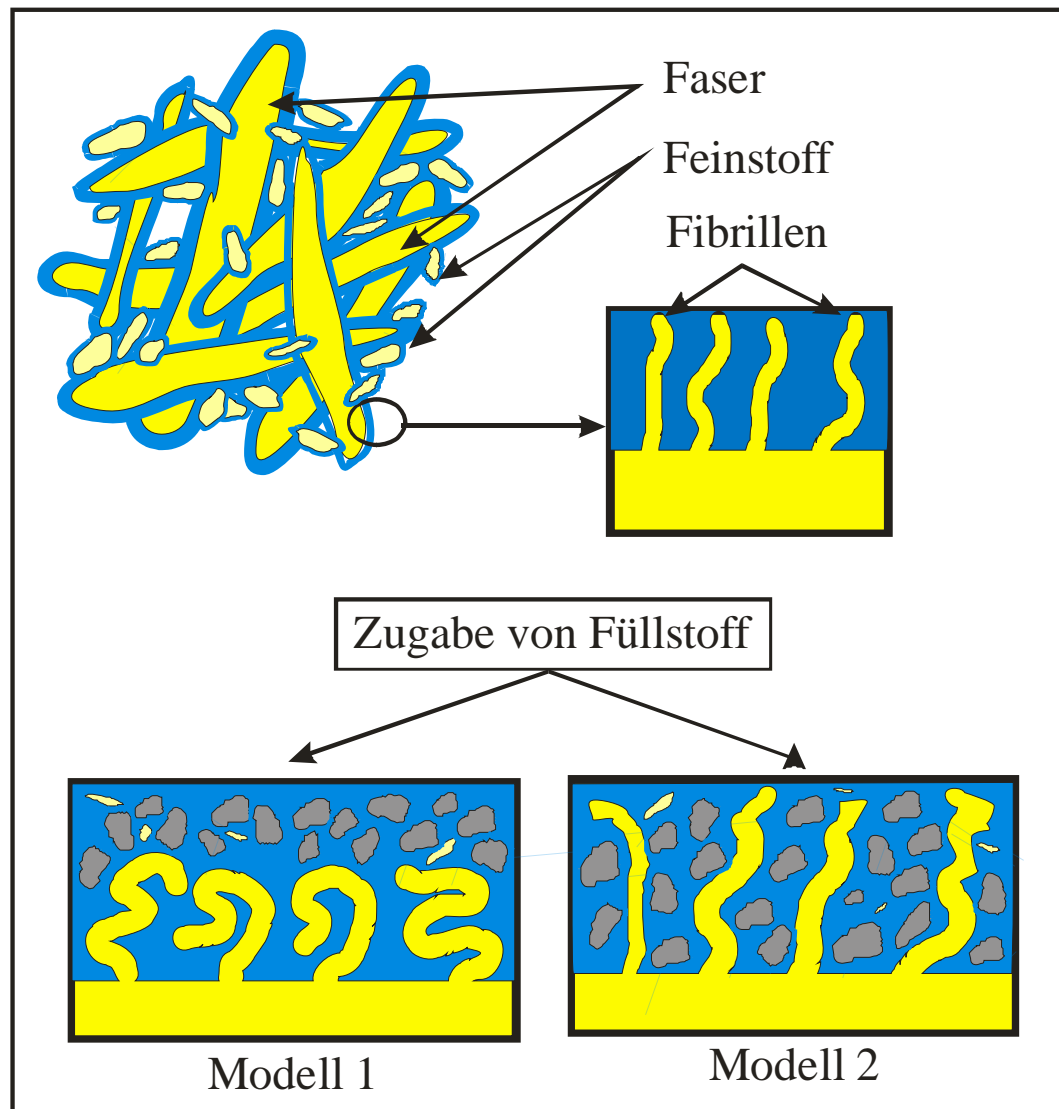


Abbildung 3.51: Darstellung der beiden Grenzstruktur-Modelle:  
das Füllstoffanlagerungsmodell (1) und das Aufweitungsmodell (2)

Bei der Bildung des Faservlieses lagern sich die gequollenen Fasern, die Feinstoffe und die Füllstoffe zu einem losen Fasernetzwerk zusammen. In dem Netzwerk wird noch viel Wasser zurückgehalten, das bei der Messung des WRV-Wertes durch Zentrifugalkräfte entfernt wird. Das nicht entfernte Wasser ist in den Einzelfaserhohlräumen, im Fibrillenpelz der Faseroberfläche sowie in den durch das Gefüge gebildeten Hohlräumen eingeschlossen.

Bei dem ersten Modell wird angenommen, dass die Füllstoffe als solche einen direkten Beitrag zum Wasserrückhaltevermögen liefern und das der Fasermaterialien nicht verändern. Die Partikel lagern sich auf der Faser ab, ohne in das Hydrogel einzudringen.

Die Ablagerungen bilden, bedingt durch die Partikel selbst sowie durch die Fasern und eingelagerte Feinstoffe, lockere Hohlraumstrukturen, die Wasser speichern können.

Das Modell 2, das Aufweitungsmodell, geht von der Annahme aus, dass die Füllstoffe selbst keinen oder einen vernachlässigbar kleinen direkten Beitrag zum WRV-Wert liefern. Ihre Wirkung entfalten die Partikel indirekt, in dem sie sich in den Fibrillenpelz der Fasern einlagern. Die Füllstoffpartikel wirken als Spacer und weiten das durch die Fibrillen gebildete Hydrogel auf, welches damit eine höhere Wasserspeicherkapazität erhält.

Da die Ergebnisse der Berechnungen aus beiden Modellen (s. Abbildung 3.50) nahezu übereinstimmen, kann man keines ausschließen. Es ist wohl anzunehmen, dass eine Mischung aus beiden Betrachtungsweisen die Wirkung der Füllstoffe auf das Wasserrückhaltevermögen am besten beschreibt.

Für die Verringerung der 2. kritischen Feuchtekonzentration mit steigendem Füllstoffgehalt kann man die Erklärungsmodelle in modifizierter Form ebenfalls heranziehen. Bei Feuchtequotienten von unter 0,15 g/g (Wassergehalt 10 %) haben die Füllstoffpartikel intensiven Kontakt mit der Faseroberfläche. Aus den Versuchsdaten kommt man zu dem Schluss, dass die durch den Füllstoff belegte Oberfläche des Fasermaterials nicht oder nur in eingeschränktem Maße für adsorbiertes Wasser zur Verfügung steht. In Abbildung 3.52 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit Fichtenzellstoff und Holzstoff zusammengestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse des Zellstoffs unter Pressenbedingung A nicht dargestellt, da der Verlauf der Kurven ähnlich wie der unter Pressenbedingung D ist.

Der Einsatz der Füllstoffe führt bei den aus gemahlenem Zellstoff bestehenden Papieren zu einer Absenkung der 2. kritischen Feuchtekonzentration, aber ein Unterschied in der Wirkung der einzelnen Füllstoffart ist nicht erkennbar. Dagegen zeigt sich bei den Holzstoffblättern, dass das Calciumcarbonat einen stärker absenkenden Effekt auf den 2. kritischen Feuchtepunkt hat als Kaolin. Dieser Unterschied in der Wirkung des Kaolins ist mit zwei Besonderheiten zu erklären. Die eine beruht hauptsächlich auf den schon oben erwähnten, Strukturen bildenden Eigenschaften des Kaolins. Die andere begründet sich mit der Steifigkeit der Fasern des Holzstoffs sowie dem Feinstoff. Des Weiteren ist auch die Spacerwirkung der Füllstoffe zu erwähnen, die in den vorherigen Abschnitten (s. Abbildung 3.34) angesprochen wurde. Sie wirkt der Reduzierung der 2. kritischen Feuchtekonzentration entgegen.

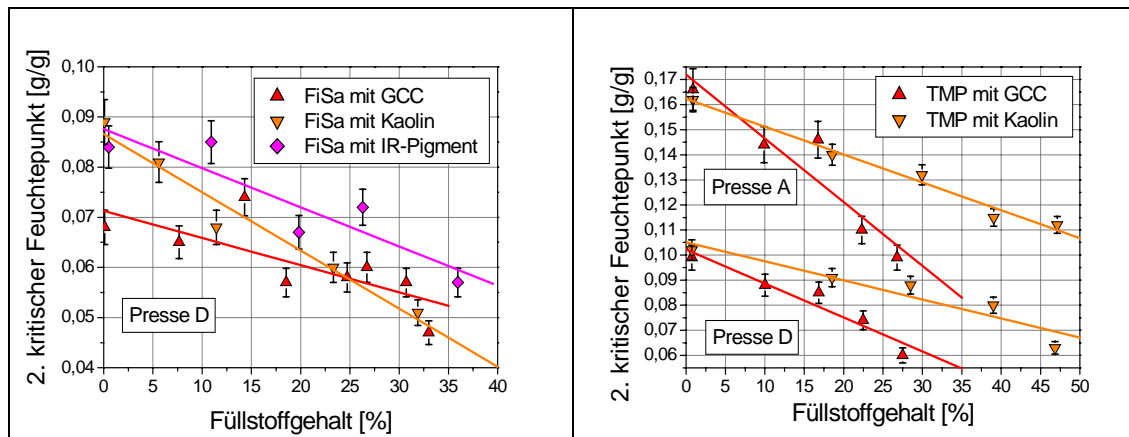


Abbildung 3.52: Erniedrigung des 2. kritischen Feuchtepunktes mit unterschiedlichen Füllstoffen bei Fichtenzellstoff (links) und Holzstoff (rechts)

Aus den Ergebnissen zur Bestimmung des 1. kritischen Feuchtepunktes und denen der Pressenversuche wird klar, dass ein Großteil des Wassers, das in der Trockenpartie einer Papiermaschine verdampft, in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase entfernt wird. Die Trocknungsgeschwindigkeit in diesem Trocknungsabschnitt ist abhängig vom Diffusionswiderstand, den das Wasser auf dem Weg durch das Papiervlies erfährt. Um die Abnahme der Verdampfungsrate so gering wie möglich zu halten, muss der Diffusionswiderstand des Papiergefüges klein sein. Um dies zu gewährleisten, soll das Papier folgende Eigenschaften besitzen. Zum Einen muss das Netzwerk so offen sein, dass das in die Gasphase überführte Wasser ohne große Hinderung aus dem Faservlies entweichen kann. Zum Anderen soll das Papier einen kleinen Leerraumvolumenanteil besitzen, um dem Wasser so wenig belegbares Volumen zu bieten wie möglich.

In Abbildung 3.53 ist die Zunahme der Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der partiellen Faservlies-Dichte dargestellt.



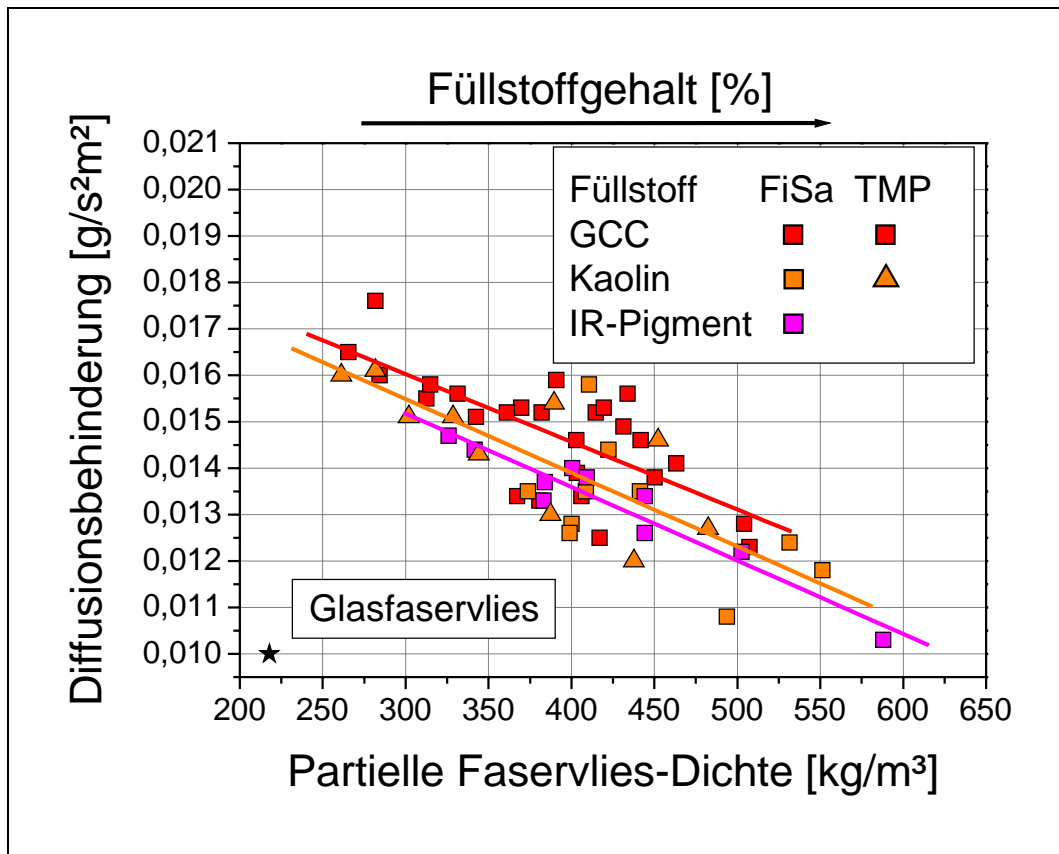


Abbildung 3.53: Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der partiellen Dichte des Blattgefüges

Die Darstellung in Abhängigkeit von der partiellen Faservlies-Dichte ist für die aus zwei Komponenten bestehenden Papierproben irreführend, da entgegen der Feststellung in Kapitel 3.4 mit steigender Dichte die Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase weniger stark abnimmt.

Es ist hier besser, das im Faservlies vorhandene offene Volumen zu betrachten, welches nach dem Pressen teilweise mit Wasser und Luft gefüllt ist. Zur Berechnung wird die Dichte der eingesetzten Materialien herangezogen, die in Tabelle 3.3 zusammengestellt ist.

Tabelle 3.3: Dichte der Faserstoffe und Füllstoffe

Material	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Zellstoff (FiSa, 20 SR)	1,615 ± 0,165
Zellstoff (FiSa, 40 SR)	1,452 ± 0,145
Zellstoff (FiSa, 60 SR)	1,311 ± 0,315
Holzstoff (TMP, 68 SR)	1,409 ± 0,127
Calciumcarbonat (Hydrocarb 50)	2,6 – 2,8 (2,7)
Kaolin (SPS Immerse)	2,6
IR-Pigment (Minatec 230 IR)	6,5
Glasfasern GF 92	2,5

Für die Faserstoffe wird die scheinbare Dichte mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie bestimmt (s. Kapitel 4.2.14), wobei jeder der Faserstoffe in herkömmlicher Weise aber auch durch Gefriertrocknung getrocknet wurde, um mögliche Veränderungen durch die Trocknung auszuschließen. Die Unterschiede in der Dichte der unterschiedlich behandelten Faserstoffe liegen im Konfidenzbereich. Für die Füllstoffe und Glasfasern wurden die von den Herstellern bzw. in der Literatur angegebenen Dichten verwendet.<sup>[95]</sup>

In Abbildung 3.54 ist links die Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Leerraumvolumens dargestellt. Entsprechend den angestellten Überlegungen nimmt die Verdampfungsrate in der diffusionskontrollierten Trocknungsphase weniger stark ab, wenn im Faservlies ein kleinerer Anteil an Leerraumvolumen vorhanden ist. Das bedeutet, dass der Diffusionsweg für flüssiges oder dampfförmiges Wasser insgesamt kleiner wird.

Der Volumenanteil, der durch das Fasermaterial besetzt wird, beträgt etwa 20 bis 30 %. Das neben dem Faserstoff- und dem offenen Volumen verbleibende Volumen wird durch die Füllstoffe belegt.

Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der relativen Schrumpfung des Probenvolumens, ausgehend von den pressennassen hin zu den trockenen Proben, gezeigt. Während der Trocknung schrumpft das feuchte Fasernetzwerk. Je stärker das Vlies schrumpft, umso größer ist die Diffusionsbehinderung, die es dem Wasser entgegensetzt. Wie in den Betrachtungen der

Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der Dichte und dem offenen Volumen kann man besonders gut vor dem Hintergrund der Schrumpfung den Einfluss der unterschiedlichen Füllstoffe aber auch der Faserstoffe erkennen.

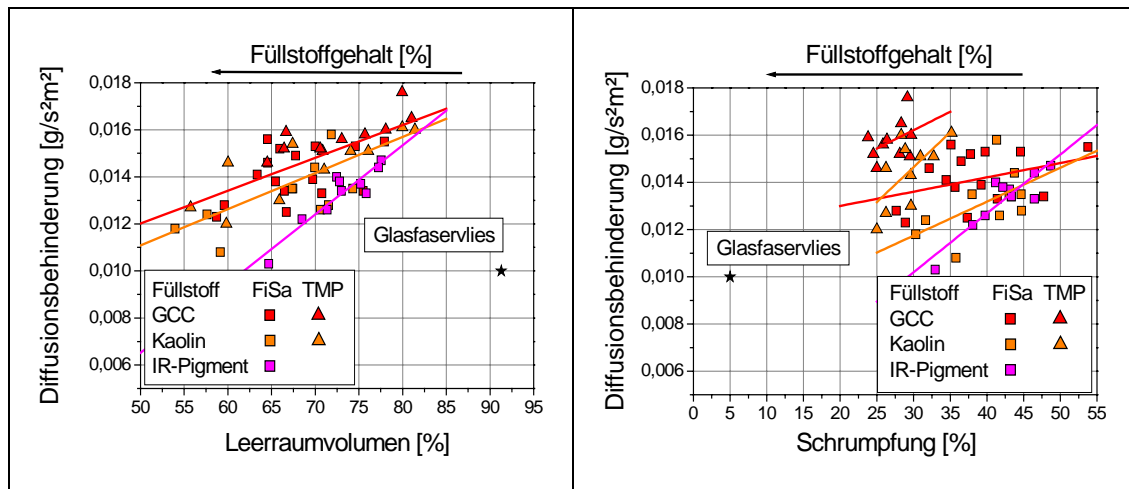


Abbildung 3.54: Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit vom offenen Volumen (links) und in Abhängigkeit von der Schrumpfung der Papierproben

Aus den Versuchsdaten erkennt man, dass die Füllstoffe allgemein neben der Verringerung beider kritischen Feuchtekonzentrationen auch den Trocknungsverlauf der Trocknungsphase 2 begünstigen. Die Füllstoffpartikel wirken als Spacer und behindern die Schrumpfung des Faservlieses. Um eine ähnlich geringe Diffusionsbehinderung eines nicht schrumpfenden Glasfaservlieses zu erreichen, sollten die Papiere abhängig von der Faserstoffart mit einem Füllstoffanteil von über 35 % gefüllt sein. Oberhalb dieses Füllstoffanteils scheint die Spacerwirkung die Netzwerkschrumpfung ausreichend zu behindern, um die Diffusion des Wassers in Form von Dampf oder auch flüssig in dem Maß zu behindern, wie es ein starres, poröses Vlies tut.

Die in der Praxis eingesetzten Füllstoffe, Calciumcarbonat und Kaolin, zeigen vergleichbare Ergebnisse. Das infrarotaktive Zinnoxidpigment liefert bessere Resultate als die herkömmlichen Füllstoffe. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass das Pigment die Infrarotstrahlung besser absorbieren und in Wärme umwandeln kann. Wasser, das sich auf dem Weg aus dem Fasergefüge an den Oberflächen kondensiert und wieder verdampft, wird an der Oberfläche dieser anorganischen Partikel aufgrund der lokal höheren Temperatur weniger stark kondensieren und gleichzeitig schneller wieder verdampfen.

### 3.6 Einfluss von chemischen Additiven auf das Trocknungsverhalten

In der Papierindustrie spielen die chemischen Additive eine zentrale Rolle beim Herstellungsprozess an sich und bei der Ausrüstung der Produkte mit funktionellen Eigenschaften.

Man unterscheidet zwei Gruppen von Additiven, die Prozess- und die Funktionschemikalien. Die Prozesschemikalien umfassen die Fixier- und Retentionsmittel, Biozide, Entlüfter, Entschäumer und Waschmittel. Die Gruppe der Funktionschemikalien beinhaltet eine Vielzahl von Produkten, z.B. Leimungsmittel, Trocken- und Nassfestmittel, Farbstoffe, optische Aufheller, Flammenschutzadditive oder Weichmacher.<sup>[96]</sup>

Unter den Prozesschemikalien werden hier die polymeren Fixier- und Retentionsmittel betrachtet. Mit Hilfe von Fixiermitteln werden molekulare Verbindungen auf den Faserstoffen adsorbiert, während Retentionsmittel dazu dienen, kolloidale und gröber disperse Teilchen an die Fasern zu binden. Eine scharfe Trennung zwischen beiden Arten der Additive ist nicht möglich, wobei man bei Polymeren mit einer Molmasse von 100.000 bis 1.000.000 g/mol und hoher Ladungsdichte von Fixiermitteln spricht. Es handelt sich bei ihnen um kationische, polymere Additive auf Basis von Polyacrylamid (PAM), Polyvinylamin (PVAm) oder Polyethylenimin (PEI) (Abbildung 3.55).

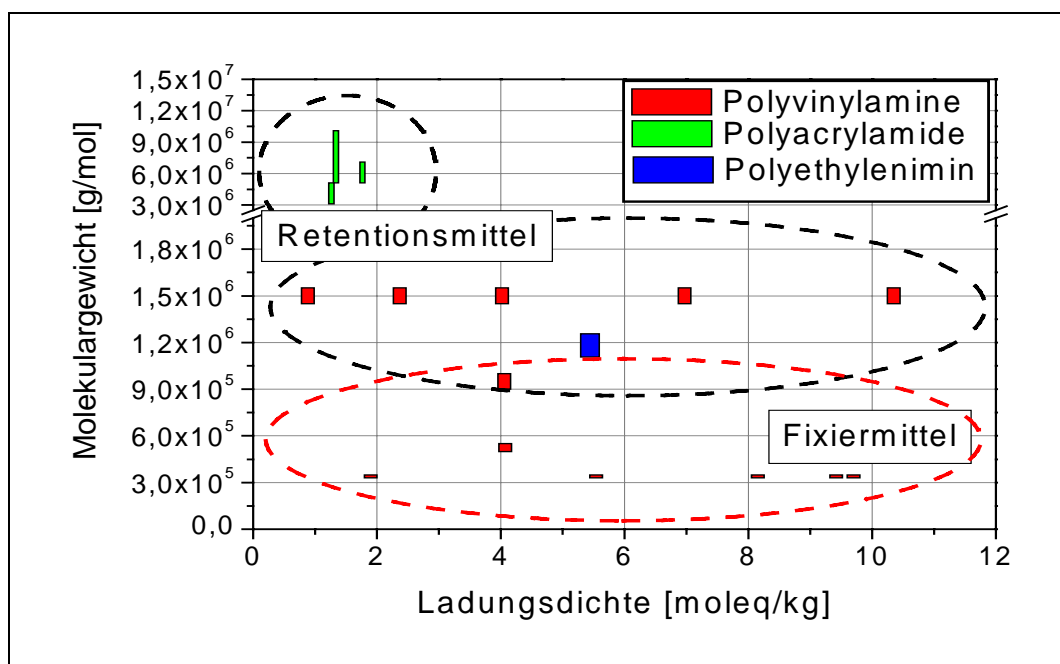


Abbildung 3.55: Charakterisierung der eingesetzten Fixier- und Retentionschemikalien

Zur Ermittlung der Einflüsse der Additive auf die Trocknung wurden als Faserstoffe Holzstoff und Fichtensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 40 SR verwendet. Die Blattproben sollten einen Calciumcarbonatanteil von 25 % und ein Flächengewicht  $80 \pm 5 \text{ g/m}^2$  haben. Zu diesem Zweck wurde die Retentionswirkung der Prozess- als auch der Funktionschemikalien untersucht, um die notwendige Zugabemenge des Füllstoffes für Blätter von  $80 \text{ g/m}^2$  zu berechnen. Die Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen sind im Anhang zusammengestellt. Die Blätter für die Trocknungsuntersuchungen wurden wie in Kapitel 3.3 beschrieben konditioniert und gepresst.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Additive auf das Wasserrückhaltevermögen untersucht. Um zu beurteilen, welche Wirkung der Elektrolyteffekt der geladenen Additive hat, wurden die Proben zum Einen in deionisiertem Wasser und zum Anderen in einer Natriumchloridlösung definierter Konzentration gequollen.

### 3.6.1 Fixiermittel

Es handelt sich bei den eingesetzten Fixiermitteln, wie Abbildung 3.55 zu entnehmen, um Polyvinylamine mit einem Molekulargewicht von ca.  $340000 \text{ g/mol}$  und Ladungsdichten zwischen 2 und  $14 \text{ moleq/kg}$ . Zur besseren Wirksamkeit gegen klebende oder hydrophobe Störstoffe sind die Polymere teilweise mit hydrophoben Seitenketten modifiziert. In der betrieblichen Praxis sind Additivmengen bezogen auf die eingesetzten Feststoffe von 0 bis 0,5 % üblich.

Setzt man zu den Faserstoffsuspensionen in geringen Mengen Fixiermittel zu, verringert sich das Wasserrückhaltevermögen des Zell- und des Holzstoffs um 5 bis 9 % (Abbildung 3.56).

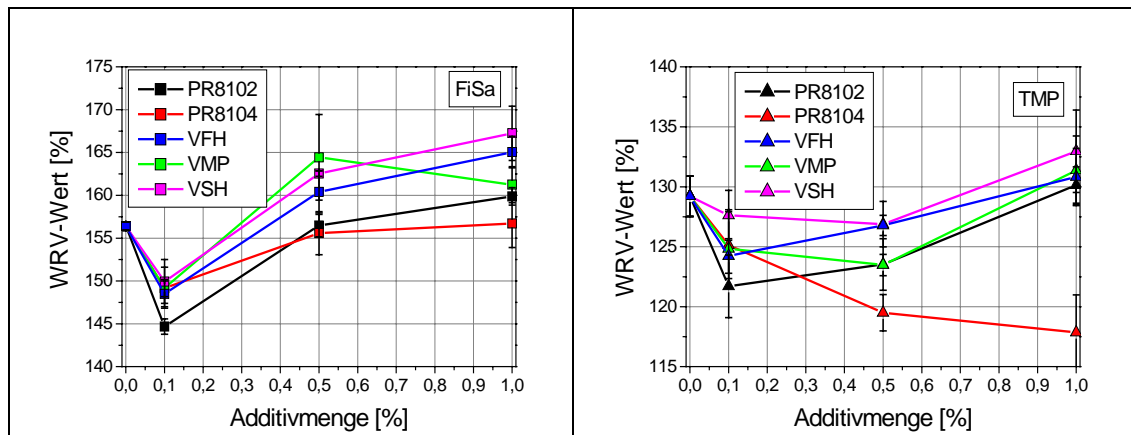


Abbildung 3.56: Einfluss der Fixiermittel auf das Wasserrückhaltevermögen von Fichtensulfatzellstoff (links) und Holzstoff (rechts)

Steigert man die zugegebene Additivmenge, erhöht sich das Wasserrückhaltevermögen und man erreicht bei Zugabemengen von 1 % eine Zunahme des selbigen von bis zu 10 %. Abweichend vom allgemeinen Trend verringert bei hoher Zugabemenge das Polyvinylamin PR8104 den WRV-Wert des Holzstoffs um 10 %.

Die Reduktion des Wasserrückhaltevermögens der in deionisiertem Wasser gequollenen Faserstoffe ist durch einen Elektrolyteffekt der in geringen Mengen zudosierten Additive zu erklären. Dies bestätigen die Untersuchungen des Wasserrückhaltevermögens der Faserstoffe, die in einer Natriumchloridlösung (46 mM) eingeweicht wurden (Abbildung 3.57). Der WRV-Wert beträgt bei dem Zellstoff 150 % und bei dem Holzstoff 123 %.

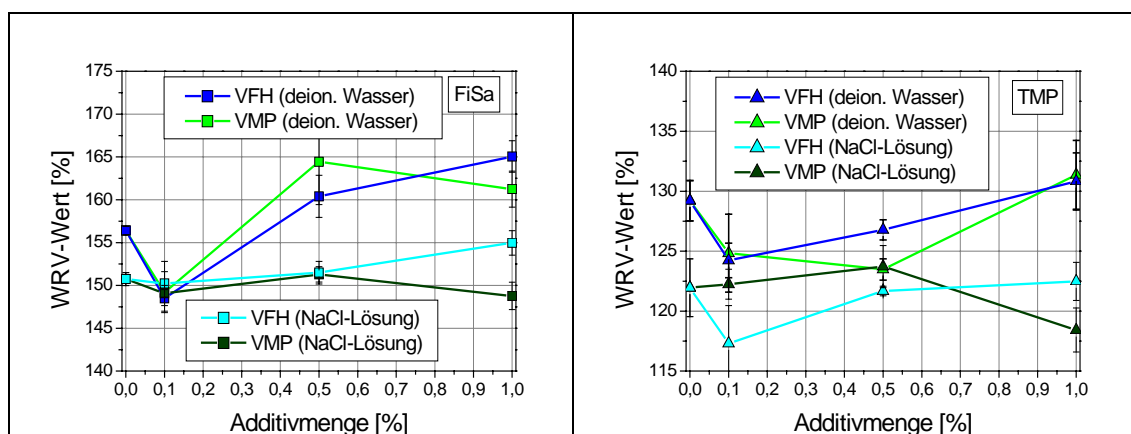


Abbildung 3.57: Einfluss der Fixiermittel auf das Wasserrückhaltevermögen von Fichtensulfatzellstoff (links) und Holzstoff (rechts) bei unterschiedlichen Elektrolytgehalten

Bei hohen Dosiermengen der Additive ist nahezu keine Veränderung des Wasserrückhaltevermögens der in Natriumchloridlösung gequollenen Faserstoffe zu verzeichnen. Die in elektrolytarmen Milieu beobachtete Zunahme der Wasserspeicherkapazität ist also auf elektrostatische Abstoßung zurückzuführen. Durch die Behandlung der Fasermaterialien mit den kationischen Additiven sind die Fasern, wie Zetapotentialmessungen ergaben, umgeladen. Die Additive lagern sich an die Fibrillen der Faseroberfläche an und stoßen sich gegenseitig ab. Dadurch weitet sich das durch die Fibrillen gebildete Hydrogel auf und bietet ein größeres Volumen für immobilisiertes Wasser.

Die abweichende Wirkung des Polyvinylamins PR8104 auf das Wasserrückhaltevermögen des Holzstoffs kann aufgrund der Unkenntnis der genauen Struktur des Polymers nicht erklärt werden.

Um die Wirkung der Fixiermittel auf die Trocknung zu ermitteln, sollten die Rahmenbedingungen, insbesondere die Zusammensetzung der Papiere mit 75 % Faserstoff und 25 % Füllstoff, konstant gehalten werden. Die Additive beeinflussen aber abhängig von ihrer Dosiermenge, Polymergröße und Ladungsdichte die Retention des eingesetzten Calciumcarbonats. Aus der Bestimmung der Füllstoffretention wurden die Zugabemengen an Füllstoff berechnet. In Abbildung 3.58 ist die Wirkung der Fixiermittel auf die Füllstoffretention für beide Faserstoffe dargestellt. Bei dem gemahlenen Fichtensulfatzellstoff liegt die Füllstoffretention zwischen 15 und 55 %. Bei den gefüllten Holzstoffblättern werden mit den Fixiermitteln mit Ausnahme des Polyvinylamins PR8104 85 bis 90 % des eingesetzten Calciumcarbonats retiniert.

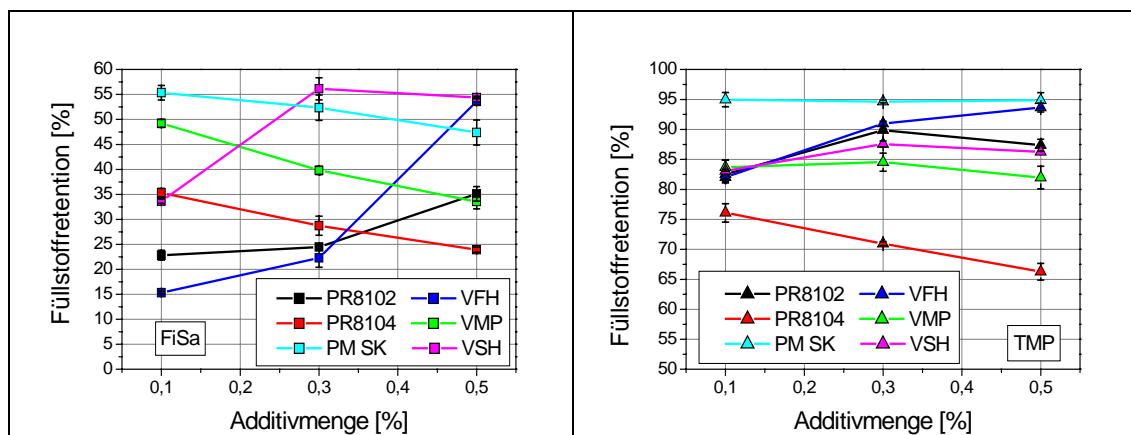


Abbildung 3.58: Retentionswirkung der Fixiermittel

Mit der Kenntnis über die Wirkung der Füllstoffe und der Fixiermittel auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe wurden die Kombinationen aus Faserstoff, Füllstoff und Additive überprüft. In Abbildung 3.59 sind die Ergebnisse der WRV-Untersuchung für die Kombination Faserstoff und Calciumcarbonat (80:20) mit dem Polyvinylamin VMP zusammengestellt.

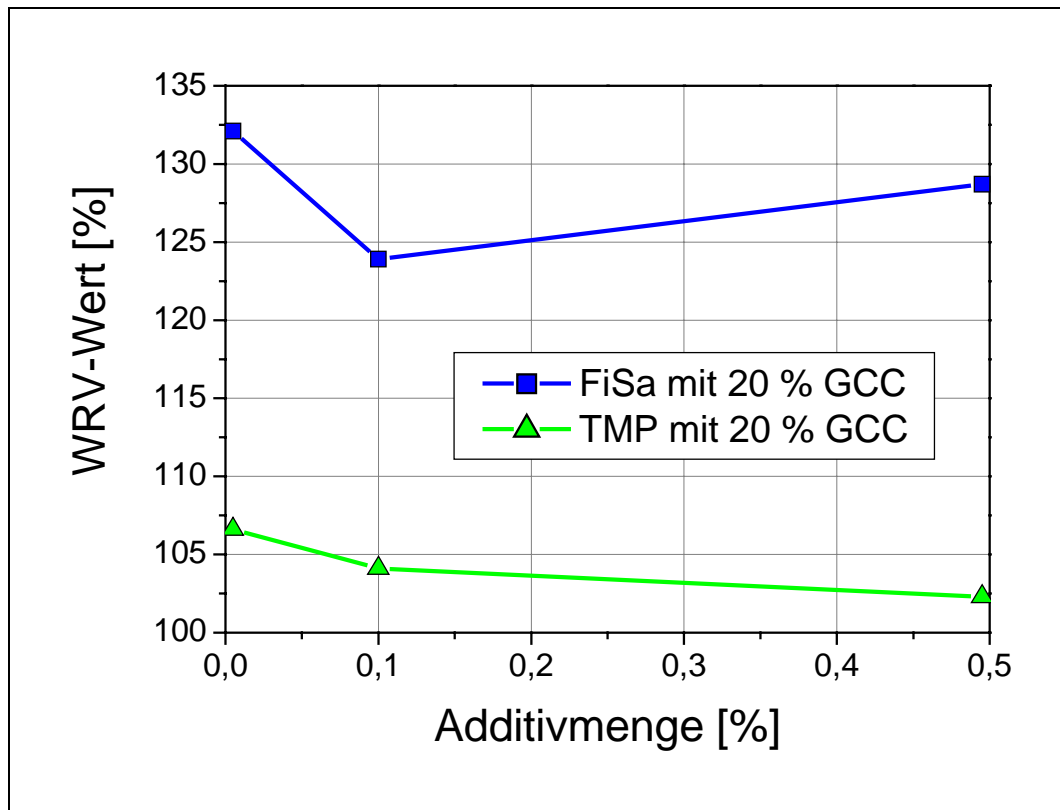


Abbildung 3.59: Einfluss des Fixiermittels VMP (Polyvinylamin) auf das Wasserrückhaltevermögen der Faser-Füllstoffmischung

Man verzeichnet eine Verringerung des WRV-Werts von 5 bis 10 % bei der Zellstoff-Füllstoffmischung bzw. 3 bis 5 % bei der Holzstoff-Füllstoffmischung beim Einsatz des Fixiermittels. Vergleicht man Ergebnisse der Untersuchungen der Faserstoff-Füllstoffmischungen mit denen mit reinem Faserstoff, ist die Wirkung der Fixiermittel bei niedriger Dosierung gleich. Bei höheren Dosiermengen an Additiv wird anders als bei reinem Faserstoff der WRV-Wert der Mischung nicht über den Ausgangswert gesteigert. Man kann davon ausgehen, dass ein Teil des Fixiermittels an den Füllstoffpartikeln adsorbiert wird und damit die Fasern weniger stark umgeladen werden. Die Abstoßung der umgeladenen Fibrillen ist folglich kleiner und damit auch die Aufweitung des Hydrogels.



Wie in den Kapiteln 3.4 und 3.5 beschrieben, wird die Abnahme der Verdampfungsrate im diffusionskontrollierten Trocknungsabschnitt betrachtet. In Abbildung 3.60 ist die Abhängigkeit zwischen der Verringerung der Trocknungsgeschwindigkeit und der Zunahme der scheinbaren Dichte der Proben mit unterschiedlichen Fixiermitteln dargestellt.

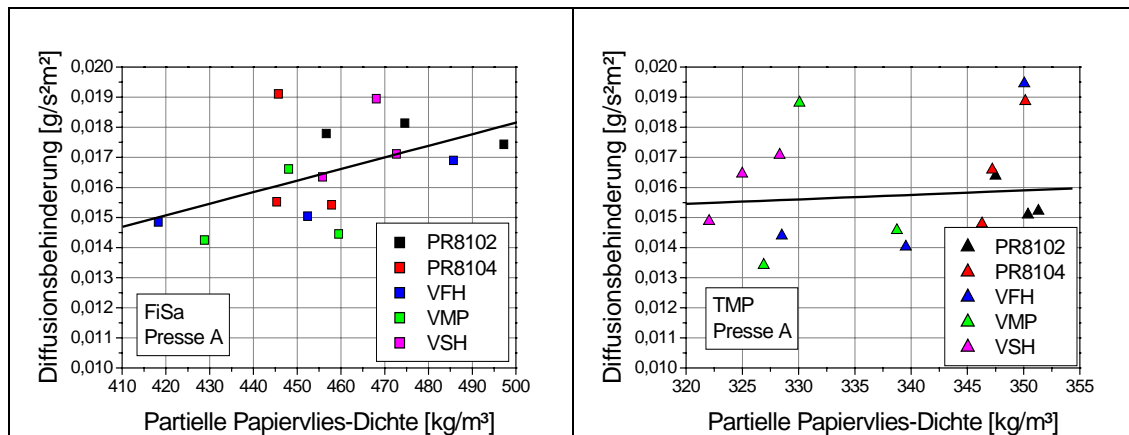


Abbildung 3.60: Zunahme der Diffusionsbehinderung in Abhängigkeit von der partiellen Dichte des Blattgefüges

Die Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit sollte bei beiden untersuchten Faserstoff-Füllstoffmischungen, die mit dem jeweiligen Fixiermittel versetzt wurden, hauptsächlich von der Vliesdichte abhängen. Eine direkte Korrelation zwischen der Additivmenge und der Abnahme der Verdampfungsrate ist allerdings nicht zu finden. Da der Einsatz der Fixiermittel eine Flockung von Faser- und Füllstoffen bewirkt, kann man aufgrund der strukturierenden Wirkung der Additive von einem indirekten Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit sprechen.

In Abbildung 3.61 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen der Papierproben mit unterschiedlichen Fixiermitteln auf Polyvinylaminbasis zusammengestellt.

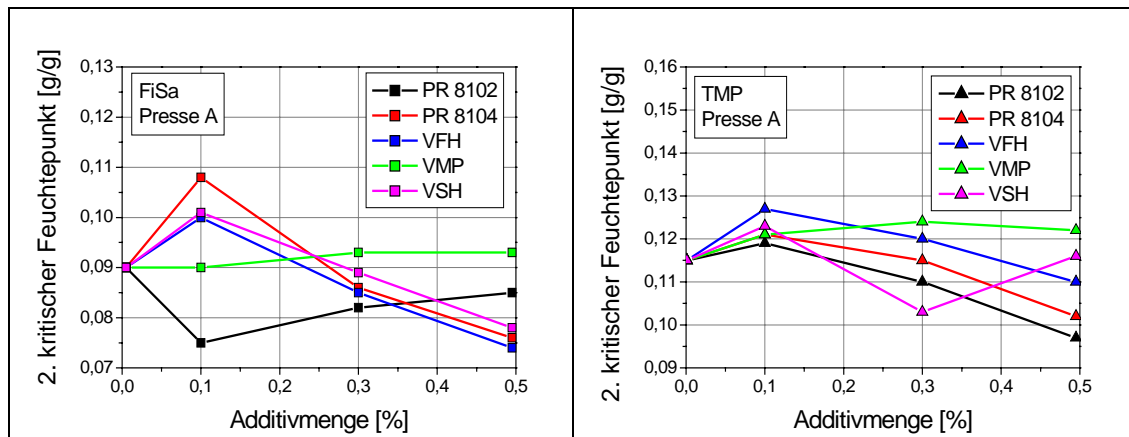


Abbildung 3.61: 2. kritische Feuchtpunkte der Papierproben mit unterschiedlichen Fixiermitteln

Anders als beim 1. kritischen Feuchtpunkt beobachtet man bei niedriger Additivdosierung beim 2. kritischen Feuchtpunkt einen relativen Anstieg um 10 bis 20 %. Mit weiter steigender Additivmenge wird eine Absenkung der kritischen Feuchtekonzentration erreicht.

Der Erhöhung bei kleinen Additivmengen könnte mit dem Einbringen weiterer Wasserstoffbrücken bildender Substanzen erklärt werden, aber bei höheren Dosierungen beobachtet man einen gegenteiligen Effekt. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit steigender Zudosierung von Polyvinylamin anfangs die Polymere an der Faserstoffoberfläche entweder mit wenigen Segmenten in Form von Schleifen (Loops) oder mit einigen Endsegmenten adsorbiert werden und sich damit zusätzlich Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und den Polymeren ausbilden können. Gleichzeitig dringen nur wenige Polymermoleküle in die Poren des Faserstoffs ein und verdrängen das Porenwasser. Bei höherer Polymerkonzentration kann mehr Porenwasser substituiert werden. Gleichzeitig werden die Amingruppen der Polyvinylamine mit den Hydroxylgruppen der Cellulose und Hemicellulosen stärker miteinander wechselwirken und verdrängen die Wassermoleküle von der Oberfläche. Beide Effekte kompensieren die Loop-Tail-Adsorption, welche zusätzliche Anknüpfungspunkte für die Wassermoleküle bietet.

### 3.6.2 Retentionsmittel

Die als Retentionsmittel eingesetzten kationischen Polymere können in die folgenden drei Gruppen eingeteilt werden:

- Polyethylenimin, mit mittelstarker Ladung und einer Molmasse von 1,2 Mio. g/mol
- Polyacrylamide, mit niedrigen Ladungen und Molmassen von 3 bis 10 Mio. g/mol
- Polyvinylamine, mit Ladungsdichten zwischen 1,2 und 14 moleq/kg und Molmassen von 0,5 bis 1,5 Mio. g/mol

Sie werden im Vergleich zu den Fixiermitteln in geringeren Dosiermengen eingesetzt, wobei die Hersteller Additivmengen zwischen 0,01 und 0,1 % bezogen auf den Feststoff empfehlen.

Das Polyethylenimin (Polymin SK) hat die gleichen Auswirkungen auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe wie die in Kapitel 3.6.1 untersuchten Fixiermittel. Einen ähnlichen Einfluss haben auch Polyacrylamide, wenn auch der Effekt durch die geringe Ladungsdichte weniger stark ausgeprägt war (Abbildung 3.62). Zu bemerken ist, dass bei dem feinstoffreichen Holzstoff die hochmolekularen Polymere KP2510 und KP2525 eine Verringerung des WRV-Werts bewirkten, die auch bei den in Salzlösung gequollenen zu messen war.

Es ist anzunehmen, dass durch die Wirkung des Retentionsmittels ein Teil des Feinstoffes oder auch Fibrillen stärker an die Fasern gebunden werden und sich damit das für das Wasser zugängliche Volumen reduziert.

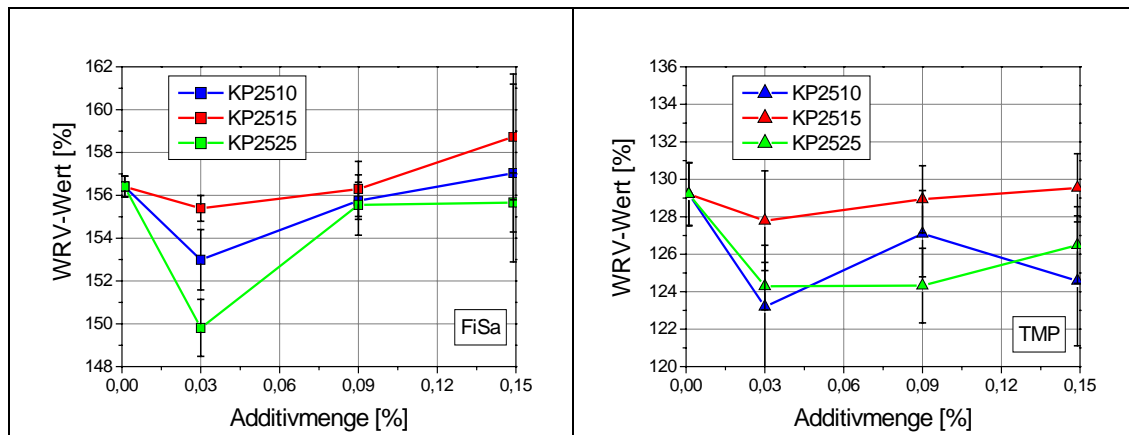


Abbildung 3.62: Einfluss der Retentionsmittel auf Polyacrylamidbasis auf das Wasserrückhaltevermögen von Zellstoff (links) und Holzstoff (rechts)

Die auf Polyvinylamin basierenden Retentionsmittel mit geringer Ladungsdichte (PR8178 und PR8179) reduzieren über den untersuchten Dosiermengenbereich das Wasserrückhaltevermögen des Sulfatzellstoffs um 8 bis 10 %. Die höher geladenen Polyvinylamine (PR8180 bis PR8182) senken bei niedrigen Additivmengen ähnlich wie gelöste Salze den WRV-Wert auf etwa 150 %. Steigert man die Zugabemengen auf 0,09 bzw. 0,15 %, ist kein zusätzliches Wasserspeichervermögen wie bei den Fixiermitteln zu beobachten (s. Kapitel 3.6.1). Für den Holzstoff fällt die Reduktion der Wasserspeicherkapazität mit ca. 5 % geringer aus als beim Zellstoff. Die mittelgeladenen Polyvinylamine (PR8180 und PR8181) hatten keinen nennenswerten Einfluss. Das Molekulargewicht der Polyvinylamine bei gleicher Ladungsdichte von 4 moleq/kg scheint keine signifikante Wirkung auf das Wasserrückhaltevermögen zu haben (Abbildung 3.63 unten).

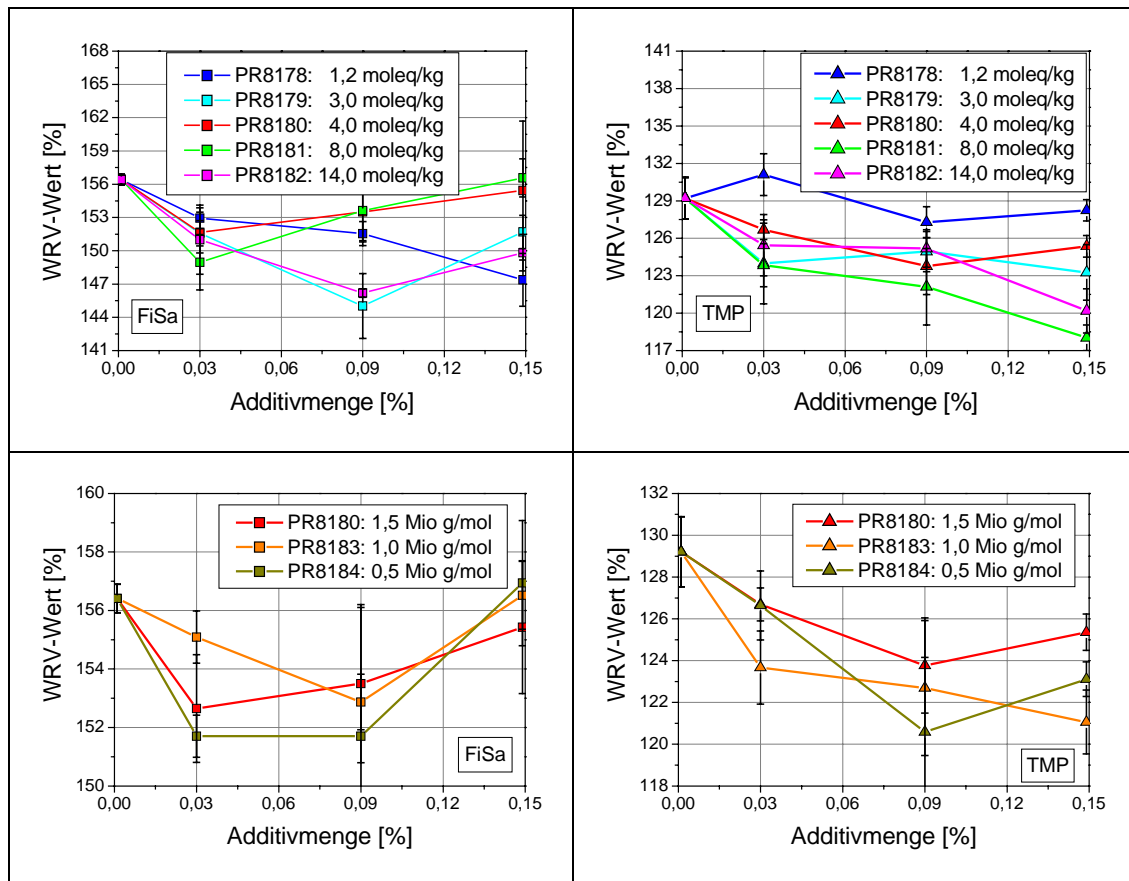


Abbildung 3.63: Einfluss der Retentionsmittel auf Polyvinylaminbasis mit konstantem Molekulargewicht (oben) und konstanter Ladung (unten) auf das WRV von Zellstoff (links) und Holzstoff (rechts)

Wie schon für die Fixiermittel wurde für die Untersuchung der Einflüsse der Retentionsmittel auf die Trocknung versucht, die Zusammensetzung der Papiere mit 75 % Faserstoff und 25 % Füllstoff konstant zu halten. Diese Additive beeinflussen gemäß ihrer Aufgabe sehr stark die Retention des eingesetzten Füllstoffs. Mit den Ergebnissen aus den Retentionsuntersuchungen kann die Zugabemenge ermittelt werden, um die geforderten 25 % Füllstoffgehalt in den Papierproben zu erreichen. In Abbildung 3.64 sind die Ergebnisse der Füllstoffretention für beide Faserstoffe dargestellt. Die Retentionschemikalien auf Polyvinylaminbasis mit relativ kleinen Molmassen erzielen mit dem gemahlten Fichtensulfatzellstoff Retentionswerte zwischen 40 und 70 %. Bei dem thermomechanisch erzeugten Faserstoff werden mit den Polyvinylaminen 75 bis 90 % des eingesetzten Calciumcarbonats retiniert. Die hochmolekularen Polyacrylamide bewirken bei beiden Fasermaterialien eine Füllstoffretention von 85 bis 95 %. Der Effekt des Polyethylenimins (Polymin SK) auf

die Füllstoffretention ist aufgrund größerer empfohlenen Dosiermengen in Abbildung 3.58 zusammen mit den Fixiermitteln dargestellt.

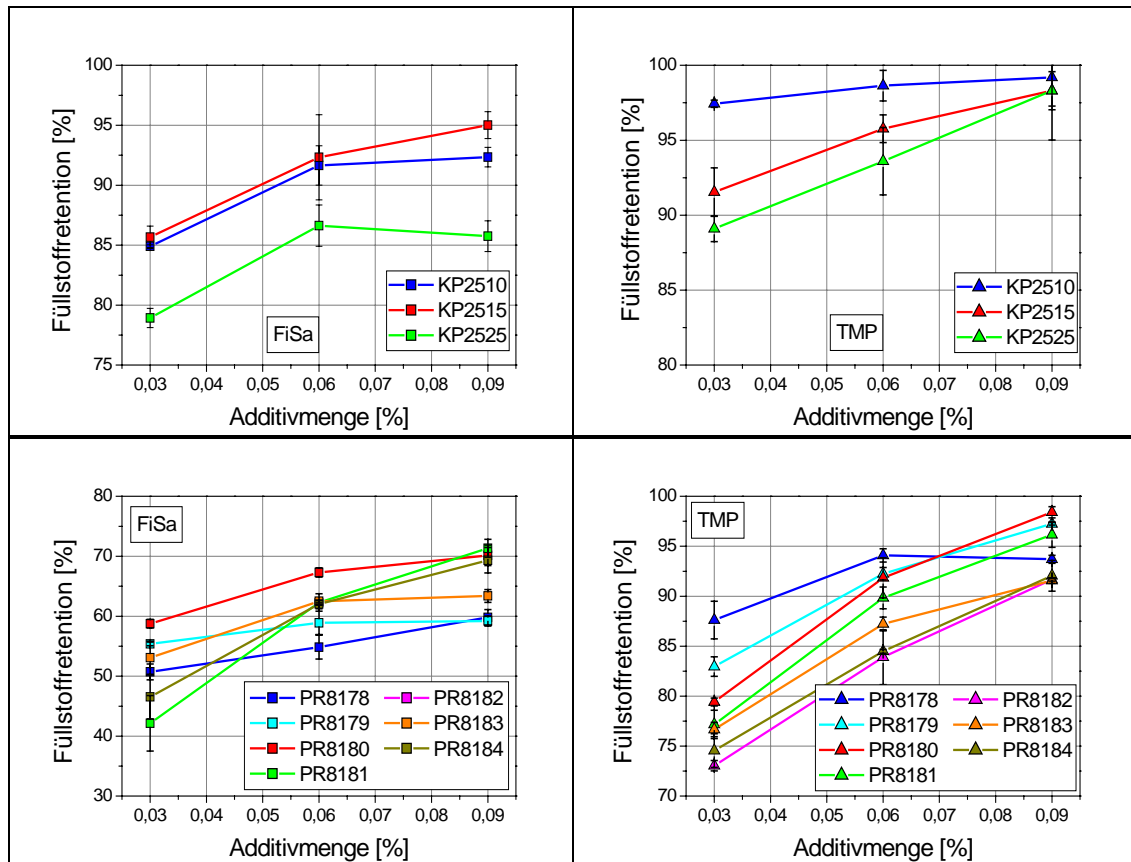


Abbildung 3.64: Retentionswirkung der Retentionsmittel

Mit der Kenntnis über die Wirkung der Füllstoffe und der Fixiermittel auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe wird die Kombination aus Faserstoff, Füllstoff und Additiv überprüft. Für die Bestimmung der WRV-Werte für die Kombination Faserstoff und Calciumcarbonat mit den Retentionsmitteln wird nur ein Füllstoffanteil von 20 statt der geforderten 25 % erreicht. In Abbildung 3.65 sind die Ergebnisse der WRV-Untersuchungen zusammengestellt.

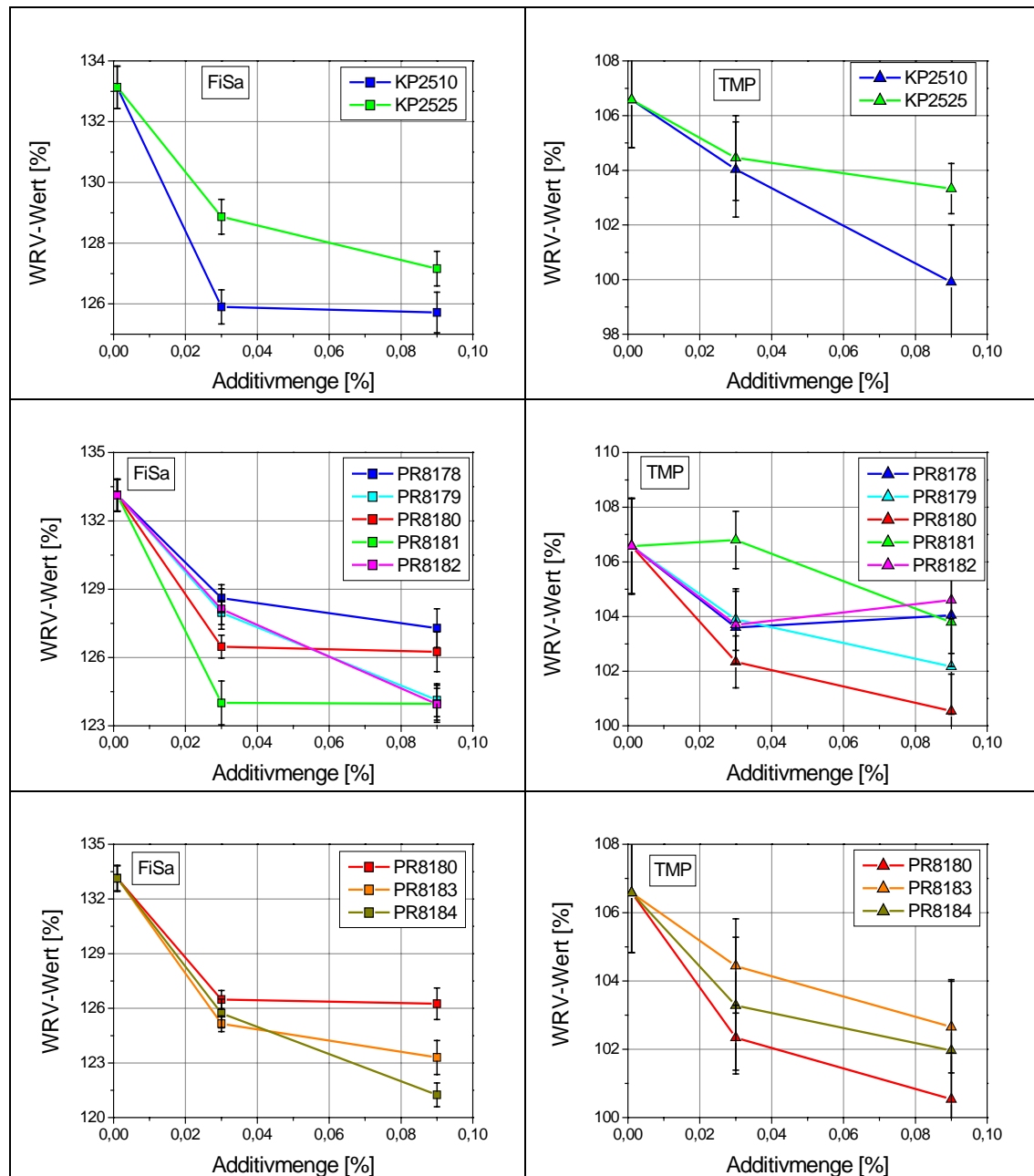


Abbildung 3.65: Einfluss der Retentionsmittel auf das Wasserrückhaltevermögen der mit Calciumcarbonat gefüllten Papiere, Polyacrylamide (oben), Polyvinylamine mit konstantem Molekulargewicht (mitte) und mit konstanter Ladungsdichte (unten)

Bei allen untersuchten Retentionsmitteln erkennt man eine Absenkung des Wasserrückhaltevermögens von 5 bis 10 %. Anders als bei der Untersuchung ohne Füllstoff ist bei höheren Dosierungen kein Anstieg des WRV-Werts zu beobachten.

Es lassen sich die folgenden Trends bei der Wirkung der Retentionsmittel auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoff-Füllstoffmischungen festhalten:

- Die Retentionsmittel auf Polyacrylamidbasis reduzieren den WRV-Wert weniger stark als Polyvinylamine.
- Bei den Polyvinylaminen mit gleichem Molekulargewicht senken die Polymere mit einer mittleren Ladungsdichte von 3 bis 8 moleq/kg die Wasserspeicherkapazität besser als niedrig bzw. hoch geladene.
- Bei gleicher Ladungsdichte bewirken kurzkettige Polymere ein kleineres Wasserrückhaltevermögen.

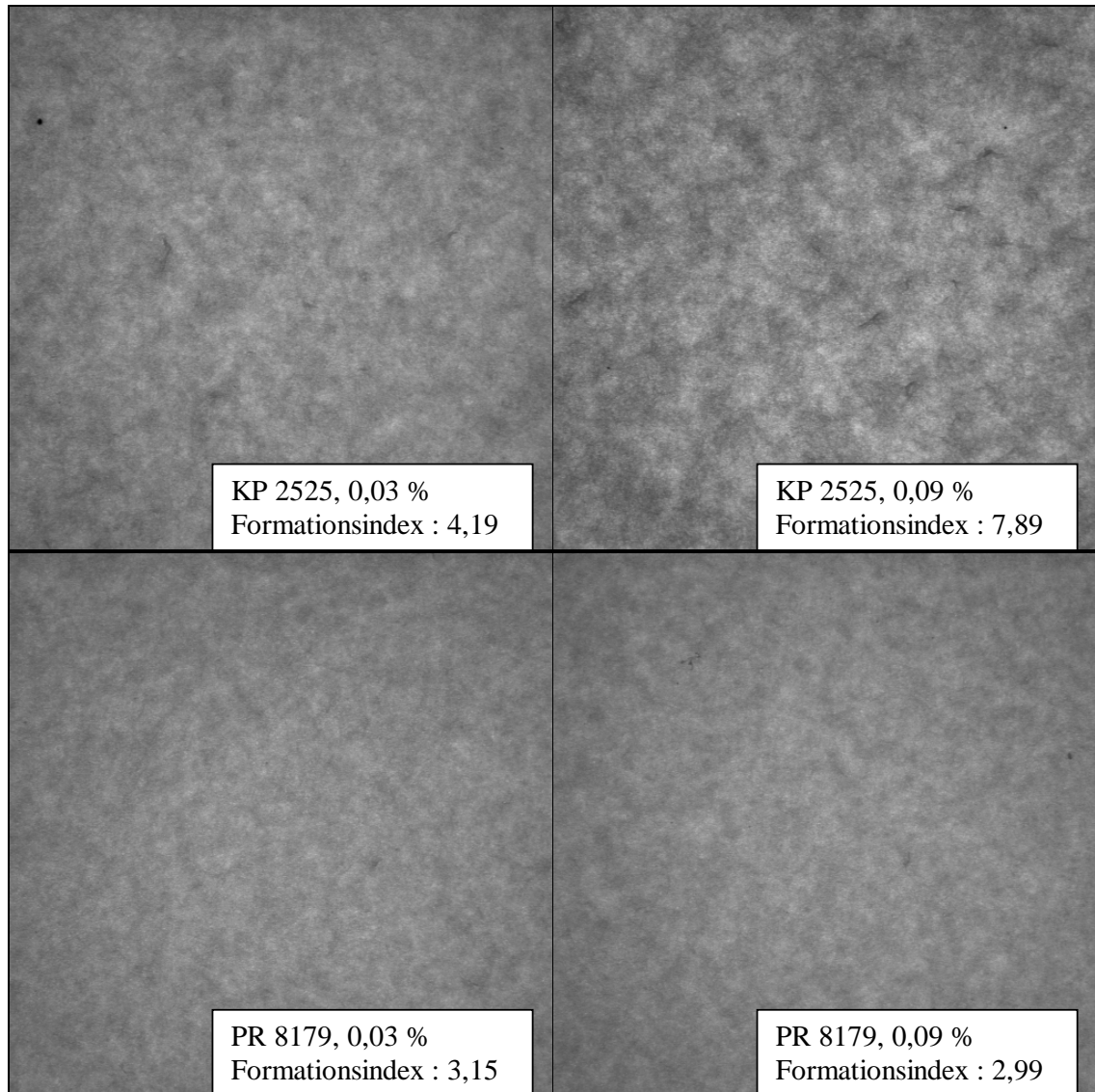
Die geringere Wirkung der Polyacrylamide auf den WRV-Wert im Vergleich zu den Polyvinylaminen lässt sich auf die strukturierenden Effekte der Polymere zurückführen. Die Polyacrylamide bilden mit den Fasern und Füllstoffen vergleichsweise voluminöse Flocken, die mehr Wasser speichern können. Daneben können die geladenen Polymere in die Poren der Faserstoffe eindringen und Wasser verdrängen. Aufgrund ihrer Größe können die Polyacrylamide nur in sehr große Poren diffundieren, während die kleineren Polyvinylamine auch kleine Poren besetzen können. Die Annahme wird weiterhin durch die Beobachtung gestützt, dass bei gleicher Ladungsdichte die Polyvinylamine mit geringerem Molekulargewicht ( $\text{PR 8180} > \text{PR 8183} > \text{PR 8184}$ ) mehr Wasser verdrängen. In ähnlicher Weise sind die gleichgroßen Polyvinylamine mit unterschiedlicher Ladungsdichte zu betrachten. Mit zunehmender Ladung der Polymere weiten sich die von ihnen gebildeten Knäuel auf. Bei mittlerer Ladungsdichte scheint die Knäuelgröße im Bezug auf die Porengröße besonders günstig.

Im Vergleich zu den kurzkettigen Fixiermitteln wirken die hochmolekularen Retentionsmittel während der Blattbildung stark flockend. Diese Flocken bleiben im Papiergefüge erhalten und sind im Durchlicht gut zu erkennen. Man spricht von der Formation des Papiers, die nach ISO 4046 als Verteilung und Anordnung der Fasern und Füllstoffe im Papier definiert ist. Zur Bewertung der Formation werden mit Durchlicht kleinflächige Massenschwankungen im Gefüge bestimmt. Die Variationen der Flächenmasse werden mit dem Formationsindex beschrieben. Die Flockengröße und die Flockendichte ist abhängig von den eingesetzten Faser- und Füllstoffen sowie im Besonderen von der Art, der Größe und der Ladungsdichte des Retentionspolymers.<sup>[1, 97]</sup> Wünschenswert ist ein Papier ohne makroskopische Massenschwankungen und damit kleinem Formationsindex. Die hochmolekularen, niedrig geladenen Polyacrylamide erzeugen sehr große Flocken, während die Polyvinylamine und das Polyethylenimin,



die mit einer mittleren Molmasse von 1,2 bis 1,5 Mio. g/mol viel kleiner, aber höher geladen sind, kleinere Flocken bilden.

In Abbildung 3.66 sind die Durchlichtaufnahmen von 80 g/m<sup>2</sup> Laborblättern zusammengestellt, die jeweils mit einem Retentionsmittel auf Polyacrylamidbasis bzw. Polyvinylaminbasis gebildet wurden.



*Abbildung 3.66: Durchlichtaufnahme von 80 g/m<sup>2</sup> Laborblättern aus Fichtenzellstoff und 25 % Calciumcarbonat, die mit einem Polyacrylamid KP 2525 und einem Polyvinylamin PR 8179 gebildet wurden*

Man erkennt, dass durch die Flockung mit Polyacrylamid KP 2525 sehr wolkige Papiere gebildet werden. Bei hohen Additivmengen wird diese Inhomogenität noch verstärkt. Mit Polyvinylamin PR 8179 als Retentionsmittel erhält man dagegen relativ homogene Papiere.

Betrachtet man das Trocknungsverhalten der Papiere in der diffusionskontrollierten Phase, bemerkt man mit zunehmender Inhomogenität eine Verringerung der Diffusionsbehinderung. In Abbildung 3.67 ist die Diffusionsbehinderung in Proben, bei denen kationische Polyacrylamide als Retentionsmittel verwendet wurden, dargestellt.

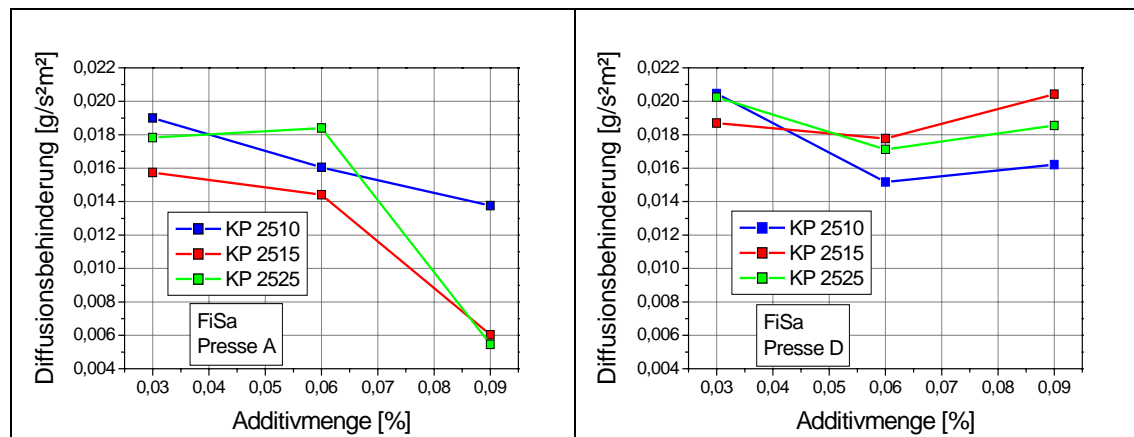


Abbildung 3.67: Diffusionsbehinderung in den mit kationischen Polyacrylamiden gebildeten Papieren

Bei den Papierproben, die mit den Polyacrylamiden gebildet und mit 1400 N gepresst wurden, beobachtet man bei mittleren und hohen Additivzusätzen eine sehr geringe Diffusionsbehinderung, wobei eine Senkung der Diffusionsbehinderung unter 0,01 g/s²m² eher als Artefakt einzustufen ist, welches durch die mathematische Behandlung der Versuchsergebnisse zustande gekommen ist. Es liegt nahe, dass durch die Flockung sich Faser- und Füllstoffe lokal dicht zusammenballen und der Wasserdampf durch die lockeren und offenen Bereiche des Blattes ohne größeren Widerstand entweichen kann. Verdichtet man die Proben mit höherem Pressendruck, kann der Dampf diese Bereiche nur mit Widerstand passieren.

Für die Polyvinylamine sind, wie in Abbildung 3.68 dargestellt, ähnlich wie bei den Fixiermitteln keine deutlichen Trends neben der Abhängigkeit von der Dichte zu erkennen.

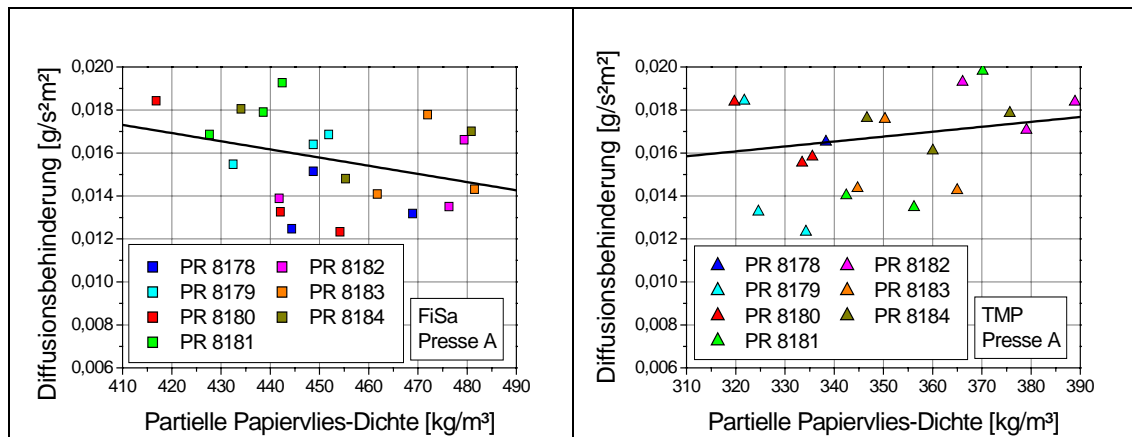


Abbildung 3.68: Diffusionsbehinderung in den mit Polyvinylaminen gebildeten Proben

Betrachtet man die Wirkung der Polymere in Abhängigkeit von der Dosiermenge, lassen sich bei den unter Pressenbedingung A behandelten Zellstoffproben Trends zwischen der Struktur des Retentionsmittels und dem Trocknungsverhalten erkennen (Abbildung 3.69).

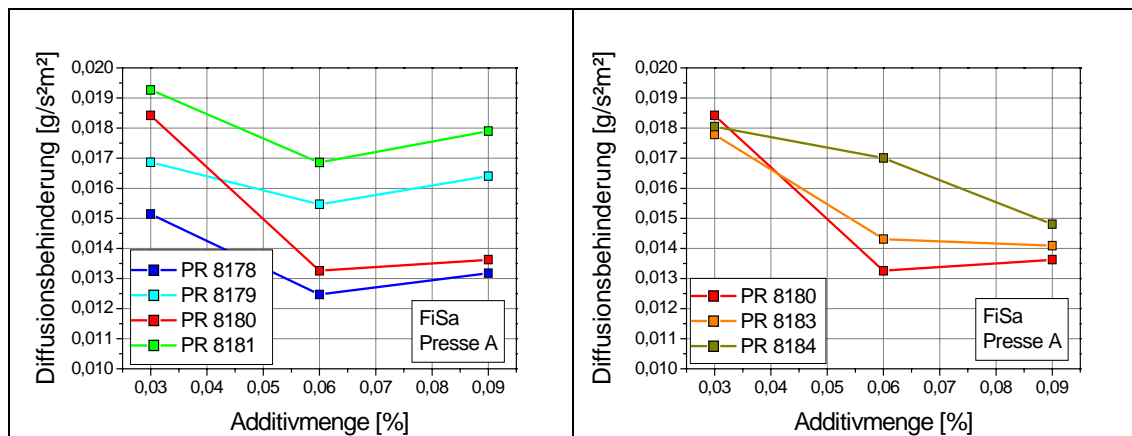


Abbildung 3.69: Diffusionsbehinderung bei Papieren, die mit Polyvinylaminen mit konstantem Molekulargewicht (links) und mit konstanter Ladungsdichte (rechts) gebildet wurden

Im Fall der Papiere aus Fichtensulfatzellstoff und Calciumcarbonat beobachtet man, dass zum Einen mit steigender Ladungsdichte der Polyvinylamine und zum Anderen mit Abnahme des Molekulargewichts die Diffusionsbehinderung zunimmt.

Zusammenfassend kann man für die Beeinflussung der Trocknungsgeschwindigkeit in der Trocknungsphase 2 durch die Retentionspolymere folgendes feststellen:

- Allgemein vergrößert sich mit dem Einsatz von Retentionsmittel jeglicher Art der Diffusionswiderstand des Fasernetzwerks. Der Effekt wirkt sich bei den Proben, die mit hohem Druck gepresst worden, noch deutlicher aus.
- Sind die Papiere sehr wolkig und nur wenig gepresst worden, wie mit den Polyacrylamiden, kann Wasserdampf leichter aus dem Gefüge entweichen. Mit steigender Ladungsdichte der langkettigen Polyacrylamide (1,3 bis 2,7 moleq/kg) nimmt die Flockungswirkung und damit die Inhomogenität zu. Diese offene Struktur wird aber durch höheren Pressendrucke geschlossen.
- Mit Polyvinylaminen werden relativ kleine Flocken und damit homogenere Papiere gebildet. Bei einer mittleren Ladungsdichte von 3 bis 8 moleq/kg sind die besten Formationen (2,5 bis 3) erzielt worden. Des Weiteren nimmt die Flockenbildung mit der Molmasse der Polymere ab. Folglich ist die Diffusionsbehinderung bei den homogenen Papieren um ca. 10 bis 30 % höher.

In Abbildung 3.70 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen der Papierproben mit unterschiedlichen Retentionsmitteln zusammengestellt.

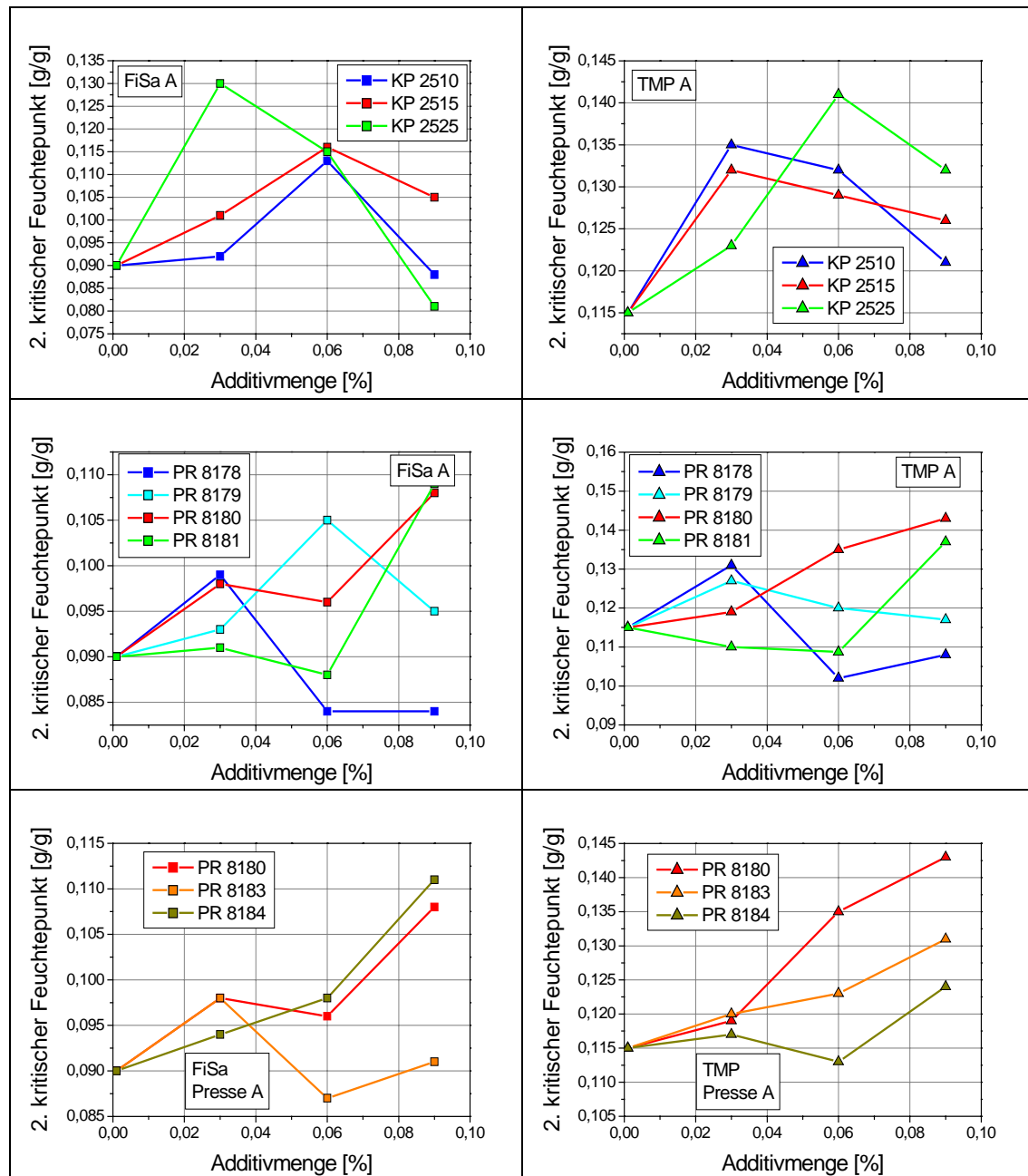


Abbildung 3.70: 2. kritische Feuchtpunkte der Papierproben mit unterschiedlichen Retentionsmitteln, Polyacrylamide (oben), Polyvinylamine mit konstantem Molekulargewicht (mitte) und mit konstanter Ladungsdichte (unten)

Für den 2. kritischen Feuchtpunkt beobachtet man ähnlich wie für Fixiermittel beim Einsatz der Retentionsmittel einen Anstieg der Menge an sorbiertem Wasser. Eine niedrige Dosiermenge von Polyacrylamid bewirkt bei den Zellstoff-Füllstoff-Blättern mit zunehmender Ladungsdichte der Polymere einen Zuwachs der 2. kritischen Feuchtekonzentration von 7 bis zu 35 % und bei den Holzstoff-Füllstoff-Blättern umgekehrt mit abnehmender Ladungsdichte einen Anstieg von 7 bis 20 %. Eine

ähnliche Entwicklung findet man bei den Retentionsmitteln auf Polyvinylaminbasis, wobei dort nur maximal 10 % zusätzliches Wasser sorbiert wird. Bei höheren Konzentrationen von kationischen Polyacrylamiden werden bei den Zellstoffblättern Feuchtekonzentrationen erreicht, die denen ohne polymere Additive entsprechen. Bei den holzstoffhaltigen Proben wird dagegen bei hohen Additivmengen die anfängliche kritische Feuchte um 5 bis 10 % überschritten. Bei den Polyvinylaminen ist bei höheren Dosiermengen bei beiden Faserstoffarten zu erkennen, dass bei den niedrig geladenen Polymeren der 2. kritische Feuchtegehalt auf den Ausgangswert bzw. leicht unter diesen sinkt, während die höher geladenen eine Erhöhung der sorbierten Wassermenge von 20 bis 30 % bewirken. Bei gleicher Ladungsdichte werden bei langkettigen Polyvinylaminen höhere kritische Feuchtkonzentrationen als bei kurzkettigen bestimmt.

### 3.6.3 Funktionschemikalien

Die folgenden Funktionschemikalien wurden im Rahmen der Arbeit exemplarisch untersucht:

- Trockenfestmittel, auf Stärkebasis mit niedriger und hoher kationischer Ladung sowie auf Polyacrylamidbasis
- Nassfestmittel, ein vernetztes Polyamidoamin-Epichlorhydrinharz
- Leimungsmittel, eine kationische Dispersion von Alkylketendimer

Anders als bei den Prozesschemikalien sind die Dosiermengen hier stark abhängig von den Produktanforderungen. Für die Untersuchungen werden Additive in den von den Herstellern empfohlenen Mengen bezogen auf den Feststoff eingesetzt. Mit Ausnahme des Leimungsmittels handelt es bei den Produkten um kationisch modifizierte Polymere, die sich neben den elektrostatischen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken oder kovalente Bindungen an dem Faserstoff anbinden können.

In Abbildung 3.71 ist der Einfluss der unterschiedlichen Funktionschemikalien auf das Wasserrückhaltevermögen zusammengestellt.

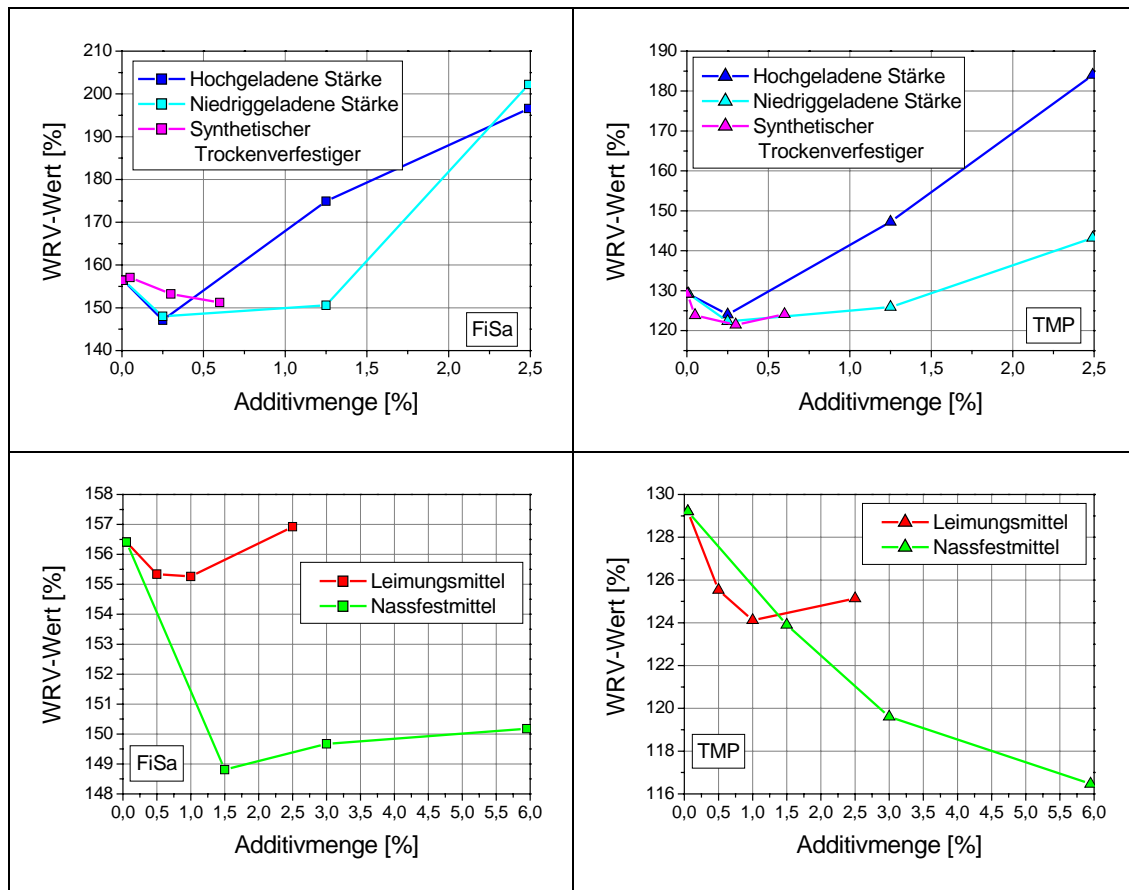


Abbildung 3.71: Einfluss der Funktionschemikalien auf das Wasserrückhaltevermögen von Zellstoff (links) und Holzstoff (rechts)

Bei der Untersuchung des Wasserrückhaltevermögens der Faserstoffe beobachtet man wie bei den kationischen Retentionsmitteln bei niedrigen Dosiermengen der Funktionschemikalien eine Verringerung des WRV-Werts. Bei den auf Stärke basierenden Trockenfestmitteln ist erwartungsgemäß ein hoher Anstieg des Wasserrückhaltevermögens zu beobachten. Die kationisch modifizierten Stärken zeigen durch ihre Struktur eine deutlich höhere Wasserspeicherkapazität als die Faserstoffe. Der Verfestiger auf Polyacrylamidbasis zeigt eine ähnliche Wirkung auf den WRV-Wert wie die als Retentionsmittel eingesetzten Polyacrylamide. Das Leimungsmittel hat keinen deutlichen Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe. Die gemessene Verringerung kann dem kationischen Schutzkolloid zugeordnet werden. Das Nassfestmittel auf Polyamidoaminbasis senkt das Wasserrückhaltevermögen deutlich. Die Wirkung ähnelt der von niedrig geladenen Retentionsmitteln auf Basis von Polyvinylamin.

Wie für die Prozesschemikalien wird für die Untersuchung der Einflüsse der Funktionschemikalien auf die Trocknung versucht, die Zusammensetzung der Papiere mit 75 % Faserstoff und 25 % Füllstoff konstant zu halten. Die Hauptaufgabe dieser Additive liegt in der Modifizierung der Eigenschaften des fertigen Produktes und nicht in der Retention von Füllstoffen. In Abbildung 3.72 sind die Ergebnisse der Füllstoffretention für beide Faserstoffe dargestellt.

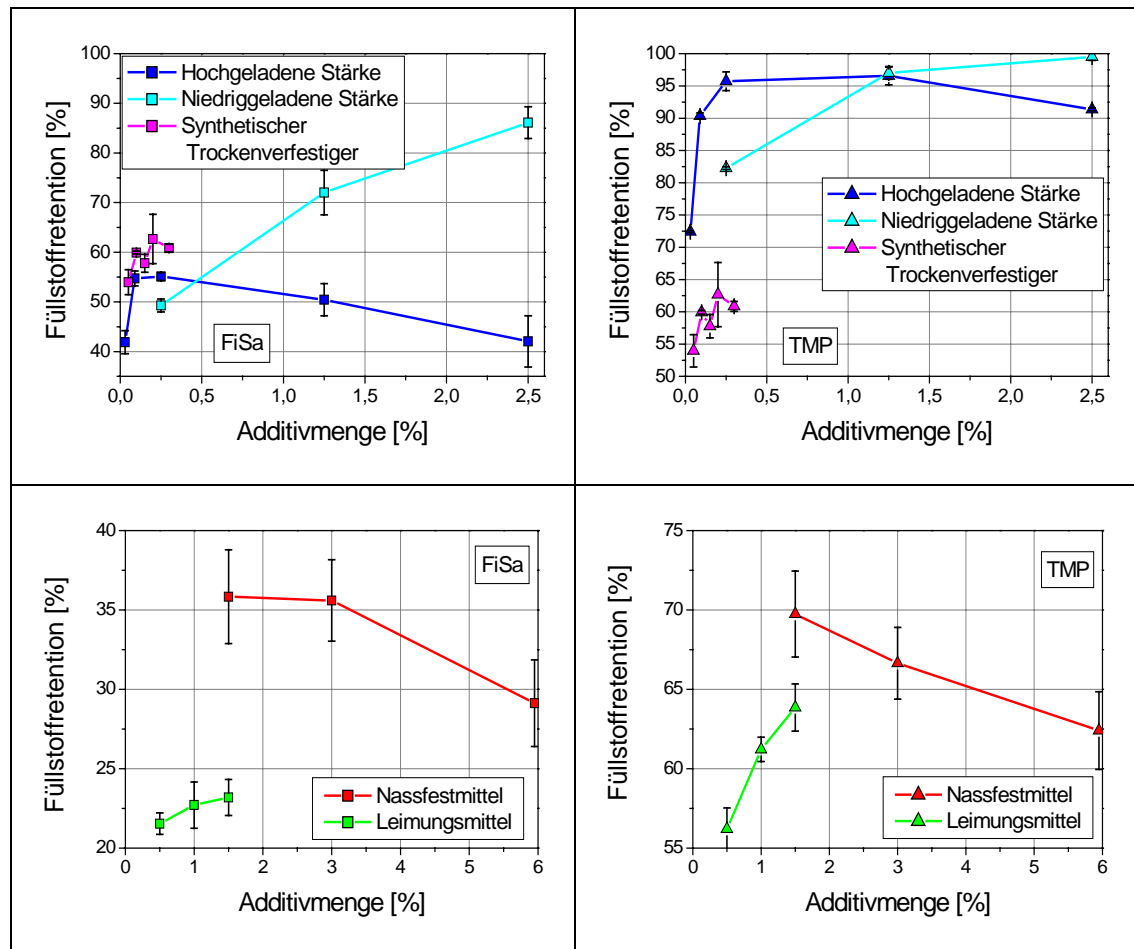


Abbildung 3.72: Retentionswirkung der Funktionschemikalien

Die Trockenverfestiger zeigen gute Retentionswirkung, da es sich wie bei Retentionsmitteln um langkettige, kationische Polymere handelt. Bei dem Nassfestmittel handelt es sich um ein Vorpolymerisat von Polyamidoamin-Epichlorhydrinharz mit niedrigem bis mittlerem Molekulargewicht, welches während der Trocknung und in der Nachreife vernetzt. Die Retentionswirkung ist vergleichbar mit den Fixiermitteln (siehe Kapitel 3.6.1). Das niedermolekulare Leimungsmittel zeigt keine signifikante Füllstoffretention. Die Zunahme bei höheren Dosiermengen ist auf das kationische Schutzkolloid, welches in der Leimungsmitteldispersion enthalten ist, zurückzuführen.



Mit den Ergebnissen aus den Retentionsuntersuchungen kann die Zugabemenge ermittelt werden, um die geforderten 25 % Füllstoffgehalt in den Papierproben zu erreichen.

Wie schon für die Fixier- und Retentionsmittel wird das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe in Kombination mit Füllstoff und Additiv überprüft. Der Füllstoffanteil beträgt 20 % statt der angestrebten 25 %. In Abbildung 3.73 sind die Ergebnisse der WRV-Untersuchungen zusammengestellt.

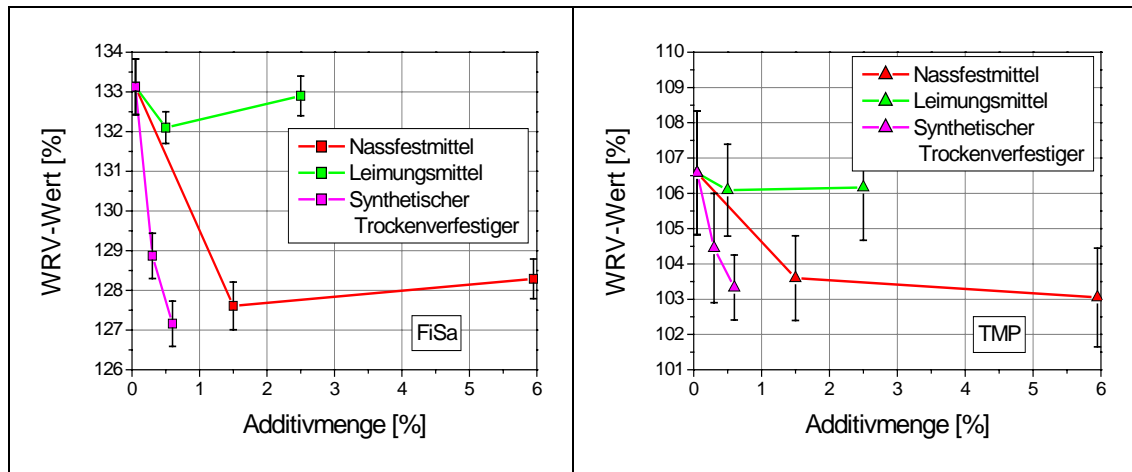


Abbildung 3.73: Einfluss der Funktionschemikalien auf das Wasserrückhaltevermögen der mit 20 % Calciumcarbonat gefüllten Papiere

Vergleicht man die Ergebnisse der WRV-Untersuchung mit und ohne Calciumcarbonat, sind ähnliche Kurvenverläufe zu erkennen. Das Leimungsmittel hat auch in Kombination mit einem Füllstoff keinen nennenswerten Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe. Die kationischen und polymeren Trocken- und Nassfestmittel reduzieren die Menge des zurückgehaltenen Wassers um etwa 5 bzw. 3 %.

In Abbildung 3.74 ist die Diffusionsbehinderung in Proben, die mit den unterschiedlichen Funktionsadditiven ausgerüstet wurden, dargestellt.

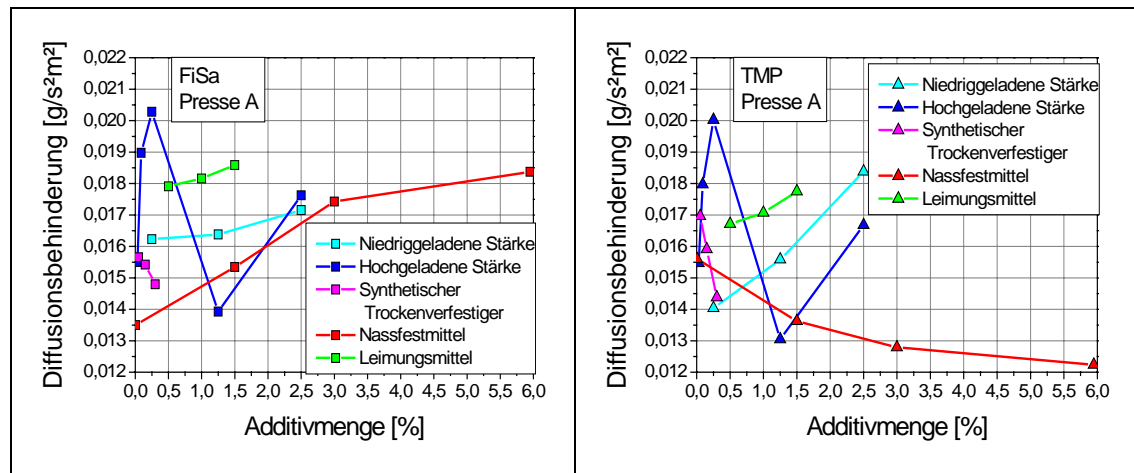


Abbildung 3.74: Diffusionsbehinderung bei Papieren, die mit unterschiedlichen Funktionsadditiven gebildet wurden

Die Trockenverfestiger beeinflussen die Verlangsamung der Trocknungsgeschwindigkeit bei beiden Faserstoffen ähnlich. Die Diffusionsbehinderung sinkt mit steigenden Zugabemengen von synthetischem Trockenfestmittel. Die Wirkung ist vergleichbar mit der der hochmolekularen Retentionsmittel auf Polyacrylamidbasis. Die gering kationisierte Stärke bewirkt bei höheren Dosierungen einen leichten Anstieg der Diffusionsbehinderung, wobei diese beim Holzstoff stärker ausgeprägt ist. Der Unterschied kann auf eine bessere Adsorbierbarkeit der Stärke an den Zellstoff zurückzuführen sein. Ungewöhnlich sind die Versuchsergebnisse bei der hochgeladenen Stärke. Werden Dosiermengen bis 0,25 % bezogen auf den Feststoff eingesetzt, nimmt die Trocknungsgeschwindigkeit in der diffusionskontrollierten Phase zu. Bei einer Stärkemenge von 1,25 % ist eine deutliche Abnahme der Diffusionsbehinderung zu erkennen. Verdoppelt man die Menge auf 2,5 %, steigt die Behinderung der Diffusion wieder an. Die verringerte Diffusionsbehinderung bei einer Dosiermenge von 1,25 % ist auf eine starke Flockung und eine daraus resultierende schlechte Formation der Probenblätter zurückzuführen. Durch die Verdopplung der Stärkemenge auf 2,5 % wird der Papierstoff umgeladen und damit kationisch dispergiert, so dass wieder ein homogeneres Blatt entsteht.

Das Nassfestmittel zeigt bei den beiden Faserstoffen gegenläufige Wirkungen auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Während man bei den Zellstoff-Füllstoff-Blättern einen relativen Anstieg der Diffusionsbehinderung um ca. 20 % beobachtet, nimmt die Diffusionsbehinderung in den Holzstoffblättern bei gleichen Zugabemengen um etwa 20 % ab. Eine Erklärung für diesen gegenläufigen Befund kann, wie in Kapitel 3.6.2

beschrieben, in der Formation der Blätter gesehen werden. Mit zunehmenden Additivmengen verbessert sich die Formation der Zellstoffblätter, während die Holzstoffblätter inhomogener werden. Ein stärkerer Einfluss als die Formation ist aber darin zu sehen, dass der Füllstoffanteil bei den Zellstoffblättern durch eine schlechte Retention nicht die geforderten 25 %, sondern nur 15 bis 20 % liegt.

Das Leimungsmittel hat, wie schon beim Wasserrückhaltevermögen gesehen, auch keinen nennenswerten Einfluss auf die Trocknungsgeschwindigkeit. Die leichte Zunahme der Diffusionsbehinderung ist möglicherweise dem kationischen Schutzkolloid zuzurechnen.

In Abbildung 3.75 sind die 2. kritischen Feuchtekonzentrationen der Papierproben mit ausgewählten Funktionschemikalien zusammengestellt.

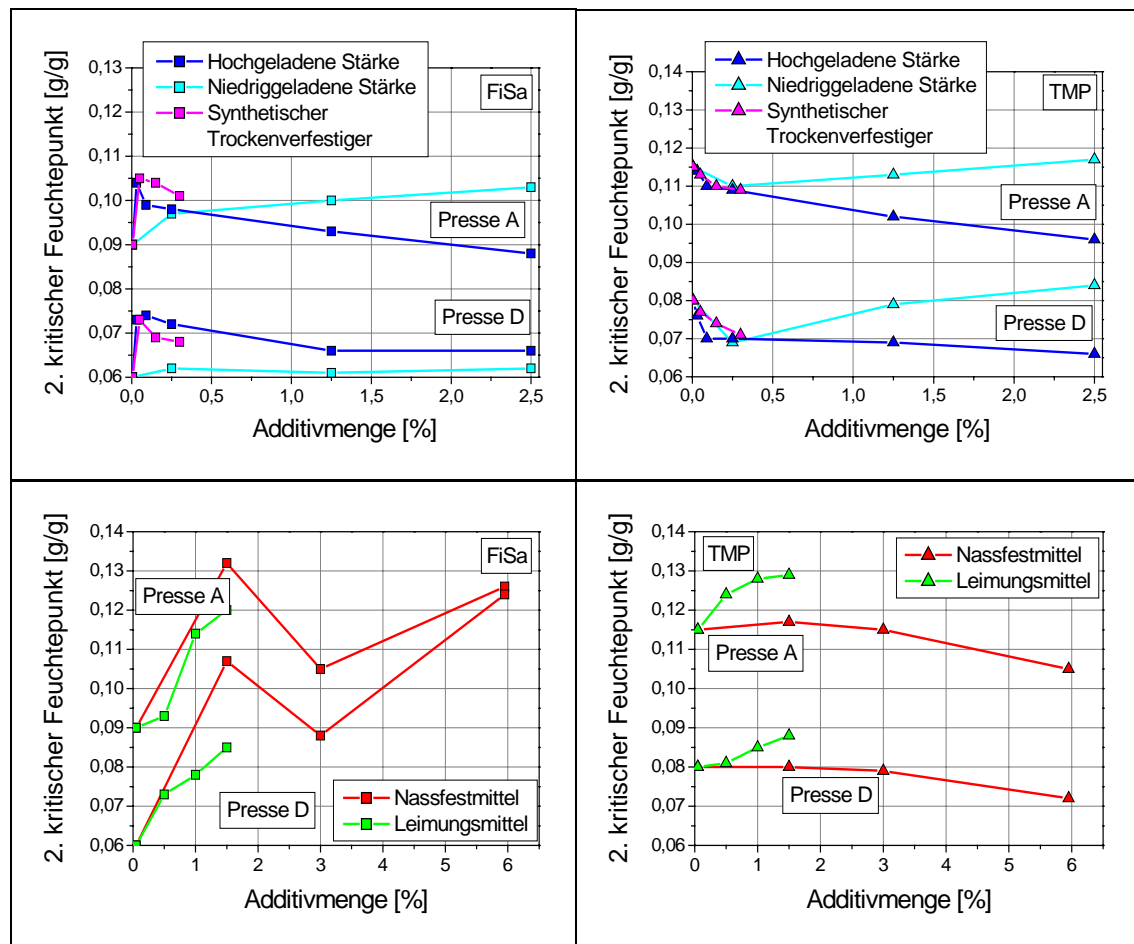


Abbildung 3.75: 2. kritische Feuchtepunkte der Papierproben mit unterschiedlichen Funktionschemikalien

Die Untersuchungsergebnisse des 2. kritischen Feuchtepunktes der Proben mit den Trockenfestmitteln überraschen auf den ersten Blick. Vor dem Hintergrund des 1.

kritischen Feuchtepunktes wäre insbesondere bei den auf Stärke basierenden Additiven eine deutliche Erhöhung zu erwarten gewesen. Dass die sorbierte Wassermenge sich mit den zudosierten Stärkemengen kaum verändert hat, ist wahrscheinlich damit zu begründen, dass die Stärkopolymere sich flach, ohne Schlaufen zu bilden, an der Oberfläche der Fasern anlagern und damit nur etwa die Zahl an Adsorptionsstellen für Wasser bieten, die sie selbst auf der Faseroberfläche belegt haben.

Das synthetische Trockenfestmittel zeigt eine ähnliche Wirkung wie die Retentionsmittel auf Basis von Polyacrylamid, wobei die Zunahme der 2. kritischen Feuchtekonzentration geringer ausfällt. Ausgehend von diesem Befund ist anzunehmen, dass sich das Polymer flacher als die Retentionspolymere an die Faser anlagert, aber dennoch zusätzliche Adsorptionsoberfläche für das Wasser bietet.

### 3.6.4 Zusammenfassung der Additiveinflüsse

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Einflüsse der Additive nur im Hinblick auf die Dosiermengen betrachtet. Dies erschwert einen direkten Vergleich der Additiveinflüsse auf die Faserstoffe. Die Einflüsse der Additive auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe wurden in Abhängigkeit vom Zeta-Potential betrachtet und aus diesen Kurven wurde das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe mit dem Additiv bei einem Zeta-Potential von null intrapoliert. In Abbildung 3.76 ist das Wasserrückhaltevermögen der mit den Additiven behandelten Faserstoffe bei einem Zeta-Potential von null dargestellt.

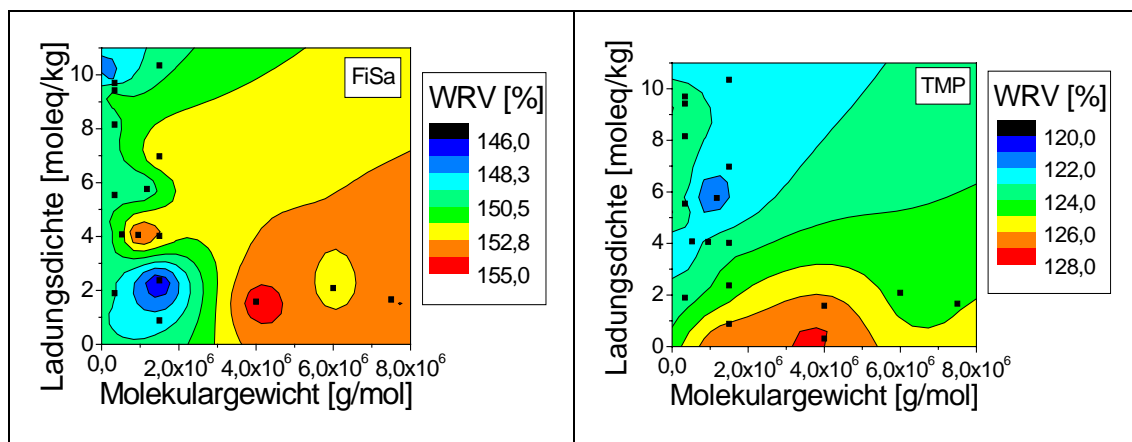


Abbildung 3.76: Wirkung der chemischen Additive auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe bei einem Zeta-Potential von Null

Die Fixiermittel sowie die Retentionsmittel sind in der Abbildung als Punkte verzeichnet. Die Funktionschemikalien wurden nicht einbezogen, da keine Daten zum Molekulargewicht zur Verfügung standen. Es wurden nur die Daten der Ladungsdichte ermittelt und Annahmen aus den mündlichen Angaben der Hersteller gemacht. Das Molekulargewicht der Trockenfestmittel auf Stärkebasis liegt zwischen 10 und 25 Mio. Gramm pro Mol, das des synthetischen Trockenfestmittels etwa 2 bis 4 Mio. Gramm pro Mol und des Nassfestmittels bei 1 bis 4 Mio. Gramm pro Mol. Die bestimmten Wasserrückhaltevermögen der mit den Funktionschemikalien behandelten Faserstoffe stimmen mit den berechneten Werten überein.

Die Wirkung des Leimungsmittels auf das Wasserrückhaltevermögen wurde nicht berücksichtigt, da die Wirkung vermutlich nicht von dem niedermolekularen Alkylketendimer, sondern von dem in der Formulierung enthaltenen Schutzkolloid herrührt.

Vergleicht man die beiden Faserstoffe, Zellstoff und Holzstoff, miteinander, erkennt man, dass die Additive unterschiedlich auf das Wasserrückhaltevermögen der Fasermaterialien wirken. Bei dem Fichtensulfatzellstoff erreicht man mit den niedrig geladenen als auch mit den hochgeladenen, linearen Polyvinylaminen mit einem Molekulargewicht von 400.000 bzw. 1.500.000 Gramm pro Mol sowie mit dem vernetzten Polyethylenimin (1,2 Mio. g/mol und Ladungsdichte 6 mol/kg) das geringste Wasserrückhaltevermögen. Die Additive, die das Wasserrückhaltevermögen des Holzstoffes stark verringern, sind das vernetzte Polyethylenimin sowie die mittel bis hochgeladenen Polyvinylamine mit einem Molekulargewicht von 500.000 bis 1,5 Mio. Gramm pro mol.

In Abbildung 3.77 ist schematisch die Wirkung der Elektrolyte bzw. Polyelektrolyte auf das im Faserstoff immobilisierte Wasser dargestellt.

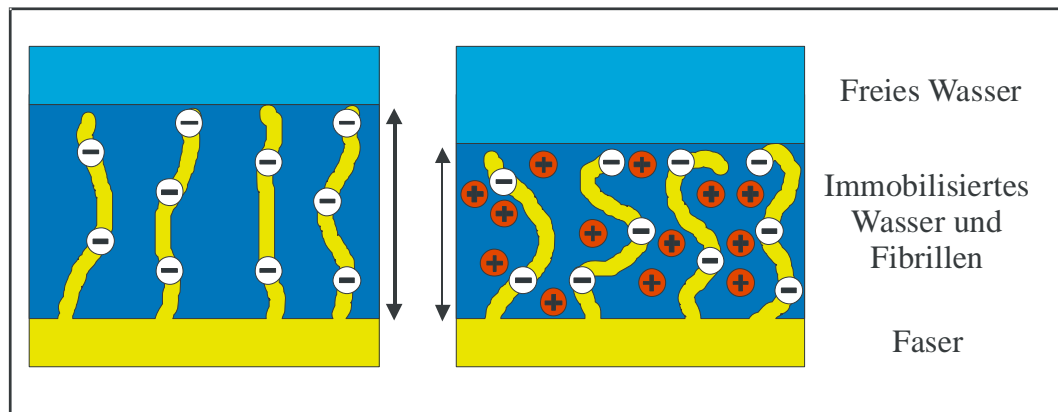


Abbildung 3.77: Modell der Wirkung von Elektrolyten auf das immobilisierte Wasser in Faserstoffen

Wie in Kapitel 2.2.1.3 beschrieben werden durch die chemische und mechanische Aufbereitung der Faserstoffe Hohlräume und Oberflächen geschaffen, in denen bzw. an denen Wasser immobilisiert wird. Ein Großteil dieses Wassers befindet sich in dem an der Faseroberfläche gebundenen Hydrogel. Es besteht aus den fasergebundenen Fibrillen, Feinstoff und dem immobilisierten Wasser. Durch die negativen Ladungen an den Oberflächen wird durch elektrostatische Abstoßung das Hydrogel aufgeweitet. Durch Zugabe von Elektrolyten, wie z.B. Natriumchlorid, kann man diese negativ geladenen Gruppen (Carboxyl- und Sulfonatgruppen) abschirmen und damit die Abstoßung der Fibrillen und des Feinstoffs reduzieren. Dadurch wird das Volumen und auch die Wasserspeicherkapazität des Hydrogels verringert. In ähnlicher Weise wirken die in der Papierherstellung eingesetzten Additive, wobei sich gewisse Unterschiede in der Wirkung durch Bindung der Ladung an das Polymer ergeben. Diese Unterschiede werden bei den untersuchten Faserstoffen deutlich. Der Fichtensulfatzellstoff ist oberflächlich stark fibrilliert, enthält nur wenig Feinstoff und weniger anionische Gruppen als der Holzstoff. Der Holzstoff ist an der Oberfläche kaum fibrilliert und besitzt einen Feinstoffanteil von etwa 50 %. Wie aus Abbildung 3.76 zu entnehmen, können niedrig sowie hoch geladene Polyelektrolyte mit geringer Molmasse, die sich fast wie einfache, niedermolekulare Elektrolyte verhalten, sich in den Fibrillenpelz des Zellstoffs gut einlagern und damit das Hydrogel entwässern. Die Wirkung dieser Polymere auf das Wasserrückhaltevermögen ist relativ gesehen ca. 30 % höher als die von einfachen Elektrolyten. Ein kleiner Teil dieses Effekts kann mit der Verdrängung der Wassermoleküle durch die Polymere erklärt werden. Der größere Teil ist vermutlich auf eine Strukturierung des Fibrillenpelzes zurückzuführen. Die anderen Polymere

bewirken bei dem Zellstoff im besten Fall eine Reduktion der immobilisierten Wassermenge in Höhe der einfachen Elektrolyte.

Bei dem feinstoffreichen Holzstoff erzielt man mit den Additiven maximal den Effekt wie mit einfachen Elektrolyten. Man beobachtet bei den niedrig geladenen, hochmolekularen Polymeren WRV-Werte, die deutlich über dem in Salzlösung gequollenen Fasermaterial liegen. Die Erklärung für diesen Befund ist, dass diese Polymere mit den Feinstoffen kleine Flocken bilden, die in ihrem Inneren Wasser einschließen. Analoge Überlegungen zur Flockenbildung wurden auch in den Untersuchungen von Müller angestellt.<sup>[98]</sup>

Werden etwa 20 % des Faserstoffs durch Füllstoff substituiert, erhält man bei den Untersuchungen des Wasserrückhaltevermögens mit allen Additiven eine Reduktion von jeweils ca. 20 %. Eine gesonderte, detaillierte Betrachtung ist hier nicht notwendig, da sie analog zu den Ausführungen der Untersuchungen von Faserstoff mit den chemischen Hilfsmitteln ist. Bei hohen Dosierungen der kationischen Additive sind etwas geringere WRV-Werte mit Füllstoff bestimmt worden, da die Umladung des Faserstoffs mit Füllstoff geringer ausfiel als ohne Füllstoff.

Vergleicht man die Diffusionsbehinderung in Papierproben mit und ohne Additivzugabe, ist eine höhere Behinderung bei den Proben mit den Hilfsmitteln zu verzeichnen. Die Diffusionsbehinderung in den mit den Additiven gebildeten Papierproben weist keine eindeutige Korrelation mit dem Zeta-Potential auf. Ein Vergleich der Additive, wie er beim Wasserrückhaltevermögen durchgeführt wurde, ist nicht möglich. Es lassen sich aber zwei Trends aus den Versuchsdaten ableiten. Die Diffusionsbehinderung im Papier nimmt mit der partiellen Dichte des feuchten Faservlieses zu. Des Weiteren ist die Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit bei Papieren mit einer guten Formation größer als bei Proben mit einer starken Inhomogenität.

Wie für den 1. kritischen Feuchtepunkt wurde auch die 2. kritische Feuchtekonzentration (2.CMC) der bei einem Druck von 1700 N gepressten Papiere bei einem Zeta-Potential von null verglichen. In Abbildung 3.78 sind die relativen Veränderungen der 2. kritischen Feuchtekonzentration mit den Additiven bezogen auf die Papierproben mit gleichem Füllstoffgehalt ohne Additiv dargestellt.

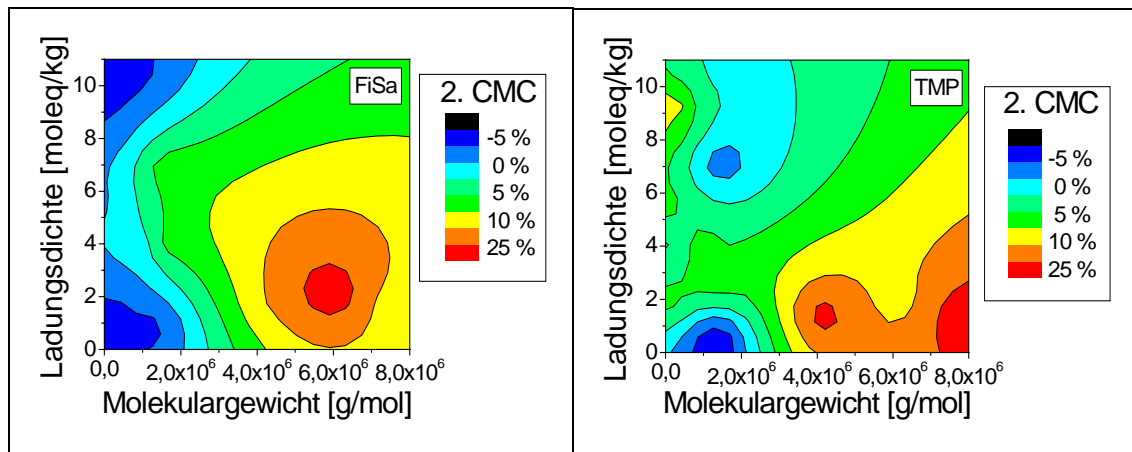


Abbildung 3.78: 2. kritische Feuchtekonzentration der mit Additiven gebildeten Papiere bei einem Zeta-Potential von Null

Bei den Polymeren mit einem Molekulargewicht bis 1,5 Mio. Gramm pro Mol ist bei beiden Faserstoffen, aber besonders beim Zellstoff, eine Verringerung der gebundenen Wassermenge zu erkennen. Diese Polymere, Polyvinylamine und Polyethylenimin, können in die Poren der Fasern eindringen und das dort befindliche Porenwasser verdrängen. Gleichzeitig bilden die Amino- bzw. Iminogruppen der Polymere mit den Hydroxylgruppen der Cellulose und Hemicellulosen Wasserstoffbrücken aus und verdrängen die Wassermoleküle von der Oberfläche der Fasern und Feinstoffe. Die hochmolekularen Polymere, wie die Polyacrylamide, adsorbieren in Form von Loops und Tails, welche zusätzliche Anknüpfungspunkte für die Wassermoleküle bieten. Außerdem sind die gebildeten Flocken wenig kompakt, so dass während des Trocknungsprozesses im Inneren der Flocke zusätzliche Oberfläche für das Wasser zugänglich bleibt. Bei den auf Stärke basierenden, funktionellen Additiven wurde eine Steigerung des gebundenen Wassers von 10 bis 15 % ermittelt. Die Steigerung liegt unter der Erwartung, die vor dem Hintergrund der deutlichen Erhöhung des 1. kritischen Feuchtepunktes durch Stärke erzeugt wurde. Es scheint, dass die kationisierten Stärkopolymere sich flach, ohne Schlaufen zu bilden, an der Oberfläche der Fasern anlagern. Die Zahl der Adsorptionsstellen für Wasser wird dadurch nur geringfügig erhöht.



### 3.7 Diskussion der Ergebnisse

In den Untersuchungen wurden die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Kenngrößen des Trocknungsprozesses, die 1. und 2. kritische Feuchtekonzentration sowie die Diffusionsbehinderung des Dampfes im Fasernetzwerk, separat betrachtet.

Es soll nun hier aufgezeigt werden, wie ein Papierstoff formuliert sein sollte, um möglichst günstige Werte dieser Trocknungskenngrößen zu erzielen. Im Einzelnen sollen auch die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Faktoren betrachtet werden.

Die 1. kritische Feuchtekonzentration als Maß für das Wasser, das nicht mehr mechanisch aus dem Faservlies entfernt werden kann, wird hauptsächlich von der Art und Aufbereitung des Faserstoffes beeinflusst.

Die besten Werte zeigte der mechanisch aufgeschlossene Holzstoff, trotz seines herstellungsbedingten hohen Feinstoffgehalts, gefolgt von dem aufgeschlossenen Fichtensulfat- und Buchensulfitzellstoff. Der Vorteil des Holzstoffs rührt daher, dass das hydrophobe Lignin in den Fasern und dem Feinstoff enthalten ist und dadurch die Wasseraufnahme behindert ist. Bei den Zellstoffen ist es herausgelöst und es steht ein zusätzliches Porensystem zur Verfügung. Des Weiteren findet man bei den Zellstoffen Unterschiede. Bei der Mahlung des Fichtenzellstoffs werden die Faserwände stark fibrilliert, so dass sich ein Großteil des immobilisierten Wassers im Faserpelz und nur ein kleiner Teil am Feinstoff befindet. Die Faserwände des Buchenzellstoffs werden eher delaminiert und Bestandteile abgelöst. Das Wasser wird hier hauptsächlich im abgeschälten Feinstoff und weniger in den Fasern gespeichert.

Die Substitution des Fasermaterials durch Füllstoffe bewirkt erwartungsgemäß eine Absenkung des 1. kritischen Feuchtepunkts. Es ist aber zu beobachten, dass die prozentuale Reduktion des Faserstoffanteils nicht gleich der prozentualen Absenkung der 1. kritischen Feuchtekonzentration entspricht. Die Ursache der Differenz ist in der Einlagerung der Füllstoffpartikel in den Fibrillenpelz der Fasern sowie in den Feinstoff zu suchen. Auf der einen Seite wird zwar Wasser aus dem Fibrillenpelz verdrängt aber auf der andern Seite wird er etwas aufgeweitet, so dass die Wasserrückhaltevermögen geringfügig vergrößert wird. Diese unerwünschte, aufweitende Wirkung steigt bei den untersuchten Füllstoffen in der Reihenfolge IR-Pigment < Calciumcarbonat < Kaolin an.

Der Einfluss der chemischen Additive auf das Wasserrückhaltevermögen ist relativ klein. Niedermolekulare Hilfsmittel, wie das Leimungsmittel auf Alkylketendimerbasis,

haben keinen Einfluss, während die polymeren, geladenen Additive bei einer optimalen Dosierung (Zeta-Potential nahe Null) eine relative prozentuale Verringerung der Wassermenge von ca. 5 bis 8 % bewirken. Eine Überdosierung dieser Additive führt bei fast allen Additiven zu einem Anstieg der Wasserspeicherkapazität. Die größten Steigerungen findet man erwartungsgemäß bei den auf Stärke basierenden Trockenfestmitteln. Die hochmolekularen Polyacrylamide bilden zusammen mit feinstoffreichen Faserstoffen Feinstoffflocken, die in ihrem Inneren Wasser gut speichern können. Die Polyvinylamine mit Molekulargewichten zwischen 400.000 und 1,5 Mio. Gramm pro Mol und niedriger bis mittlerer Ladungsdichte können zum Einen Porenwasser aus der Zellstoffen verdrängen und zum Anderen das aus Fibrillen aufgebaute Hydrogel strukturieren und damit chemisch auspressen (s. Abbildung 3.77). Die Kombination aus Faserstoff, Füllstoff und Additiv im Wesentlichen zeigt nur die additive Wirkung der einzelnen Komponenten. Ein synergistischer Effekt konnte mit den Messmethoden nicht entdeckt werden.

Die Diffusionsbehinderung, die das Netzwerk dem Dampf entgegensetzt, ist primär abhängig von der Struktur des feuchten Faservlieses und der Strukturveränderung - der Schrumpfung - während des Trocknungsprozesses.

Die geringste Behinderung der Diffusion findet man bei sehr porösen und einem nicht schrumpfenden Fasernetzwerk, wie z.B. einem Glasfaservlies.

Bei den nur aus Faserstoff bestehenden Vliesen wurden Diffusionsbehinderungen in der Reihenfolge Holzstoff < Buchenzellstoff < Fichtensulfatzellstoff ermittelt. Die Fasern des Holzstoffs sind durch das enthaltene Lignin steif. Bei der Blattbildung und Trocknung kollabieren diese Fasern und verbreitern sich kaum. Des Weiteren schrumpfen die Holzstofffasern nur geringfügig. Die Fasern der beiden Zellstoffe schrumpfen stärker, was man bei der Dickeänderung der Papierproben gut erkennen kann. Der Unterschied in der Diffusionsbehinderung der Zellstoffe ist wiederum mit der Kollabierbarkeit der Fasern zu begründen. Die Faser des Laubholzcellstoffs besitzt sehr viel dickere Faserwände als die Nadelholzfaser. Dadurch bleibt die Buchenholzfaser während der Papierherstellung eher stäbchenförmig, während die Fichtenfaser eine bandartige Form annimmt. Diese Vergrößerung der Faserfläche scheint nach den Ergebnissen einen größeren Einfluss zu haben als der Feinstoffgehalt im Papier. Die Annahme, die Verbreiterung der Faser sei der dominierende Faktor, wird durch den

Befund gestützt, dass mit zunehmendem Druck während dem Pressen der Probe die Diffusionsbehinderung steigt. Das Pressen verursacht also stärker kollabierte Fasern.

Um die Struktur des Fasernetzwerks weiter aufzulockern und die Schrumpfung zu begrenzen, sind Materialien einzubringen, die sich als Spacer eignen. Die eingesetzten Füllstoffe erfüllen diese Aufgabe als Spacer. Je größer die Partikelgröße der Füllstoffe, desto besser ist die Spacerwirkung. Bei den Füllstoffen zeigten die IR-Pigmentpartikel die beste Wirkung. Die in der Papierproduktion verwendeten Kaolinpartikel zeigten im Vergleich zu den Calciumcarbonatpartikeln eine bessere Spacerwirkung, obwohl der mittlere Partikeldurchmesser der untersuchten Füllstoffe gleich war. In diesem Fall ist die Neigung des Kaolins zu berücksichtigen, kartenhausähnliche Strukturen auszubilden. Soll bei einem Papiervlies die Diffusionsbehinderung eines nicht schrumpfenden Faservlieses erreicht werden, ist der Papierstoff so zusammenzustellen, dass sich im Vlies, abhängig von der Füllstoffart und Partikelgröße, ein Füllstoffanteil von 30 bis 40 % befindet. Um diese Gehalte zu erreichen, müssten entweder bei der Produktion sehr hohe Füllstoffüberschüsse oder geeignete Retentionshilfsmittel eingesetzt werden. Die erste Lösung scheidet aber aus wirtschaftlichen und produktionstechnischen Überlegungen aus.

Die Wirkung der Additive im Zusammenspiel mit Faser- und Füllstoff ist aber sehr klein. Die Additive, die keine oder nur eine geringe flockende Wirkung haben, haben praktisch keinen Einfluss auf die Diffusionsbehinderung. Für Papiere, die mit Retentionspolymeren hergestellt wurden, wurde allgemein eine ca. 10 bis 30 % höhere Diffusionsbehinderung als bei Papieren mit gleichem Füllstoffgehalt ohne Additiv festgestellt. Es ist wahrscheinlich, dass die Polymere sich in dem Wasser, das an den Fasern haftet bzw. sich in den Kapillaren befindet, aufkonzentrieren. Dies hat zur Folge, dass das Diffusionsvermögen des Wassers durch die gestiegene Viskosität verringert wird. Gleichzeitig wird der Wasserstrom an die Vliesoberfläche reduziert.

Des Weiteren lagern sich Polymere an den Faserwänden und insbesondere in den Zwickeln der Faserkreuzungspunkte an und verengen die Porenstruktur des Vlieses. Dampf, der die Vliesöffnungen passiert, kondensiert und muss mit zusätzlichem Aufwand wieder verdampft werden. Eine analoge Wirkung ist bei den Stärken sowie bei dem während des Trocknungsprozess sich vernetzenden Nassfestmittel zu beobachten. Diese Befunde gelten für weitgehend homogene Papiere, die geringe makroskopische Masseschwankungen aufweisen. Verwendet man stark flockende

Retentionsmittel, erhält man makroskopisch inhomogene Papiere, die ein deutlich geringeres Diffusionshinderungspotential besitzen. In diesem Fall entstehen neben den dichten Flocken lockere Bereiche, die sehr leicht durchströmbar sind.

Die 2. kritische Feuchtekonzentration gibt an, wie viel Wasser an den Oberflächen der Fasern gebunden ist. Diese wird hauptsächlich von der zugänglichen Oberfläche des Faserstoffs und ihrer chemischen Zusammensetzung beeinflusst.

Die zugängliche Oberfläche des Faserstoffs wird durch die mechanische Aufbereitung erzeugt. Der Holzstoff weist die größte Menge an gebundenem Wasser auf. Dies ist durch die herstellungsbedingte große Oberfläche leicht erklärbar. Des Weiteren sind beim mechanischen Prozess im Gegensatz zu einem chemischen Aufschluss kaum Hemicellulosen verloren gegangen, die im Vergleich zu Cellulose sehr viel mehr Wasser binden können. Die bessere Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen beruht auf der geringeren Kristallinität der Hemicellulosen. Dazu kommen die sauren Gruppen, die eine höhere Affinität zu den Wassermolekülen haben. Bei den Zellstoffen wurden durch den chemischen Aufschluss ein Teil der Hemicellulosen – bei dem Sulfitverfahren mehr als bei dem Sulfatverfahren – sowie die sauren Gruppen, die sich am Lignin und den Hemicellulosen befinden, entfernt.

Die Füllstoffe selbst liefern nur wenig oder keine Oberfläche für die Bindung von Wasser. Die beobachtete Absenkung der 2. kritischen Feuchtekonzentration rührt hauptsächlich von der Substitution des hygroskopischen Fasermaterials her. Es ist aber aus den Versuchsdaten nicht deutlich zu erkennen, ob durch die Belegung der Faseroberfläche mit anorganischen Partikeln Wasser verdrängt wird.

Die polymeren Additive verändern anders als bei der 1. kritischen Feuchtekonzentration deutlich die Menge des gebundenen Wassers. Polymere auf Basis von Polyvinylamin oder Polyethylenimin mit niedrigem bis mittlerem Molekulargewichten adsorbieren sehr gut an den Oberflächen und verdrängen unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Amin- und Hydroxylgruppen die Wassermoleküle. Daneben wird durch die Freisetzung der Wassermoleküle der Ordnungsgrad des Systems erniedrigt. Hochmolekulare Polymere, wie die Polyacrylamide, werden weniger gut adsorbiert und bilden Schlaufen, an denen weitere Wassermoleküle adsorbiert werden. Überraschend niedrig fällt aber die Steigerung der gebundenen Wassermenge beim Einsatz der kationischen Stärken aus. Bei diesen aufgekochten Stärken sollten nahezu alle Hydroxylgruppen für Wassermoleküle zugänglich sein. Es scheint aber, dass sich die

---

Stärkemoleküle ohne starke Schlaufenbildung an der Faseroberfläche anlagern, die direkt an der Faser angelagerten Wassermoleküle verdrängen und gleichzeitig eine gleichwertige Bindungsoberfläche zur Verfügung stellen.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Faserstoffe

Im Rahmen der eigenen Untersuchungen kamen unterschiedliche Faserstoffe – ein Nadelholzsulfatzellstoff, ein Buchenholzsulfitzellstoff sowie ein Holzstoff - zum Einsatz.

Bei dem Sulfatzellstoff handelte es sich um einen Armierungszellstoff von StoraEnso (Enocell), einer Mischung aus 20 % Kiefernulfat- und 80 % Fichtensulfatzellstoff, der mit einer ECF-Sequenz gebleicht wurde. Dieser Zellstoff wurde in Platten mit einem Trockengehalt von ca. 92 % geliefert.

Der Sulfitzellstoff wurde von M-Real, Stockstadt (Main), zur Verfügung gestellt. Er wurde nach dem sauren Magnesiumbisulfidverfahren aus 100 % Buchenholz erzeugt und mit einer zweistufigen  $P_{HC}$ - $P_{MC}$ -Bleichsequenz gebleicht. Der Zellstoff wurde ebenfalls in Platten mit einem Trockengehalt von ca. 86 % geliefert.

Der für die Untersuchungen verwendete Holzstoff war ein thermomechanischer Schliff (TMP) von StoraEnso, Maxau, der zu 95 % aus Fichte bestand und mit Dithionit gebleicht wurde. Er wurde als 8 – 10 %-ige Suspension geliefert. Zu Lagerungszwecken wurde der Holzstoff abgepresst und eingefroren. Er wurde portionsweise luftgetrocknet und hatte dann einen Trockengehalt von 91 %.

#### 4.1.2 Füllstoff

Als Füllstoff wurde ein gemahlenes Calciumcarbonat der Firma Omya (Hydrocarb 50-GU) verwendet. Dieses wurde als Pulver mit einem Feststoffgehalt > 99 % geliefert. Die Korngrößenverteilung dieses Produkts war derart, dass 50 % der Teilchen kleiner als 2  $\mu\text{m}$  und 98 % kleiner als 10  $\mu\text{m}$  waren. Der Weißgrad nach ISO 2470 lag bei 93 %.<sup>[99]</sup>

Daneben wurde ein Kaolin (Type SPS der Firma ECO International Ltd.) eingesetzt. Es wurde als Pulver mit einem Feststoffgehalt > 99 % geliefert, wobei 80 % der Teilchen kleiner als 2  $\mu\text{m}$  und maximal 0,2 % größer als 10  $\mu\text{m}$  waren. Der Weißgrad nach ISO 2470 lag bei 85,5 %.<sup>[99]</sup>

Des Weiteren wurde ein antimondotiertes Zinnoxid der Firma Merck (Minatec® 230 A-IR) benutzt. Es wurde als Pulver mit einem Feststoffgehalt > 99 % geliefert, wobei die Partikel kleiner als 10 µm waren.

### 4.1.3 Additive

Im Rahmen der Arbeit wurde ein breites Spektrum von Additiven, die in der Papier- und Kartonerzeugung verwendet werden, eingesetzt. Sie können in zwei Gruppen eingeteilt werden: die Prozess- und die Funktionschemikalien.

Zu den Prozesschemikalien zählen die Retentions- und Fixiermittel. Die Polyacrylamide, Polyvinylamine und Polyethylenimin mit unterschiedlichen Ladungen und Molmassen wurden von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Teilweise sind sie unter den in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zusammengestellten Handelsnamen erhältlich. Einige der Produkte wurden speziell für diese Untersuchungen hergestellt. Die Polyacrylamide lagen als Pulver vor, die Polyvinylamine und das Polyethylenimin als wässrige Lösungen. Die Ladungen und Molmassen wurden vom Hersteller ermittelt. Die zugänglichen Ladungen wurden mittels Polyelektrolyttitration, wie in Kapitel 4.2.8 beschrieben, bestimmt.

*Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Prozesschemikalien: Fixiermittel*

Handelsname	Molmasse [g/mol]	Ladung [moleq/kg] (Herstellerangabe)	Ladung [moleq/kg] (PE-Titration)	Polymertyp
Catiofast PR 8102	340000	11	9,70	Polyvinylamin
Catiofast PR 8104	340000	2	1,90	Polyvinylamin
Catiofast VFH	340000	14	9,42	Polyvinylamin
Catiofast VMP	340000	4	5,54	Polyvinylamin
Catiofast VSH	340000	8	8,15	Polyvinylamin

Tabelle 4.2: Übersicht über die verwendeten Prozesschemikalien: Retentionsmittel

Handelsname	Molmasse [g/mol]	Ladung [moleq/kg] (Herstellerangaben)	Ladung [moleq/kg] (PE-Titration)	Polymertyp
Polymin PR 8178	1500000	1,2	0,88	Polyvinylamin
Polymin PR 8179	1500000	3	2,37	Polyvinylamin
Polymin PR 8180	1500000	4	4,02	Polyvinylamin
Polymin PR 8181	1500000	8	6,97	Polyvinylamin
Polymin PR 8182	1500000	14	10,35	Polyvinylamin
Polymin PR 8183	950000	4	4,76	Polyvinylamin
Polymin PR 8184	520000	4	5,07	Polyvinylamin
Polymin KP 2510	5-10 Mio.	1,4	1,66	Polyacrylamid
Polymin KP 2515	3-5 Mio.	1,7	1,58	Polyacrylamid
Polymin KP 2525	5-7 Mio.	2,7	2,09	Polyacrylamid
Polymin SK	1,2 Mio.	6,5	5,77	Polyethylenimin

Zu der Gruppe der Funktionschemikalien zählen Leimungsmittel, Nass- und Trockenfestmittel, Farbstoffe und Mittel zur Volumenerhöhung des Produktes. Die untersuchten Additive sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Die Stärken lagen in Pulverform, die anderen Additive als Emulsion bzw. als Lösung vor.

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten Funktionschemikalien

Handelsname	Hersteller	Wirkung	Polymertyp
Basoplast 2030 C	BASF	Leimungsmittel	Alkylketendimer
Nadavin DHS	Bayer	Nassfestmittel	Polyamidoamin-Epichlorhydrinharz
Emcat E6 L	Emsland Stärke	Trockenfestmittel	Niedrig-kationisch modifizierte Kartoffelstärke
HPMA-Stärke	Universität Jena	Trockenfestmittel	Hoch-kationisch modifizierte Maisstärke
Synthetisches Trockenfestmittel	NALCO	Trockenfestmittel	Polyacrylamid



## 4.2 Methoden

### 4.2.1 Vorbereitung der Materialien

#### 4.2.1.1 Faserstoffe

Jeweils 16 g otro Zellstoff wurden über Nacht bzw. mindestens 4 h in 250 ml deionisiertem Wasser eingeweicht und dann in der Jokro-Mühle gemahlen.<sup>[100]</sup> Der gemahlene Faserbrei wurde in einen Desintegrator überführt, mit deionisiertem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt und 2 min desintegriert. Diese Suspension wurde in einem Verteiler auf 6,67 Liter (Stoffdichte 0,24 %) bzw. 8,9 Liter (Stoffdichte 0,18 %) aufgefüllt.

Der luftgetrocknete Holzstoff wurde über Nacht in deionisiertem Wasser eingeweicht, 20 min im Desintegrator aufgeschlagen und wie der Zellstoff im Verteiler auf die gewünschte Stoffdichte verdünnt.<sup>[101]</sup>

#### 4.2.1.2 Füllstoffsuspension

Die eingesetzten Pigmente (100 g) wurden im Messbecher mit deionisiertem Wasser auf 500 ml aufgeschlämmt. Mit einem Disperger der Firma Fluko wurde die Suspension bei ca. 3000 U/min für mindestens 20 min geschert. Um ein Absetzen der Feststoffe zu verhindern, wurde die Füllstoffslurry kontinuierlich mit dem Magnetrührer gerührt. Weitere Hilfsstoffe, wie Dispergiermittel, wurden nicht verwendet.

#### 4.2.1.3 Additive

Von den Fixiermitteln auf Polyvinylaminbasis (Catiofast) und dem Polyethylenimin (Polymine SK) wurden 240 mg Wirksubstanz in einem 100 ml Messkolben eingewogen und mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Nach der Homogenisierung wurden die Lösungen über Nacht gerührt.

Die gelösten Retentionsmittel (Polyvinylamine) wurden wie die Fixiermittel aufbereitet, mit dem Unterschied, dass jeweils 72 mg Wirksubstanz eingesetzt wurden. Bei den kationischen, pulverförmigen Polyacrylamiden wurden 72 mg Wirksubstanz unter starkem Rühren in 100 ml deionisiertes Wasser eingerührt und dann über Nacht leicht weiter gerührt.

Nach einer optischen Überprüfung, ob die Lösungen einwandfrei klar waren, wurden diese innerhalb von maximal 48 h verarbeitet.

Das Leimungsmittel Basoplast (1,2 g Wirksubstanz), das Nassfestmittel Nadavin (0,45 g Wirksubstanz), ein Oligomer aus Alkenoxiden zur Steigerung der Entwässerung und des Papiervolumens Sursol VL (0,48 g Wirksubstanz) sowie die Farbstoffe (0,12 g Wirksubstanz) wurden wie die Fixiermittel vorbereitet, sie konnten aber direkt eingesetzt werden. Das Trockenfestmittel Stärke wurde wie folgt aufbereitet: 0,6 g (bezogen auf Trockensubstanz) der Stärke (Emcat E6L, HPMA) wurden in 500 ml deionisiertes Wasser gegeben und ca. 30 min bei 95°C gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Vom synthetischen Trockenverfestiger wurden 60 mg Wirksubstanz in 10 ml deionisiertem Wasser gelöst und homogenisiert.

#### 4.2.2 Bestimmung des Mahlgrades

Der Mahlgrad wurde nach DIN EN ISO 5267-1 gemessen und wird in der Einheit SR („Schopper-Riegler“) angegeben.<sup>[102]</sup>

In Abbildung 4.1 ist eine Skizze des Schopper-Riegler-Geräts zu sehen, mit dem vor der Herstellung von Laborblättern der Mahlgrad der Faserstoffe ermittelt wurde.

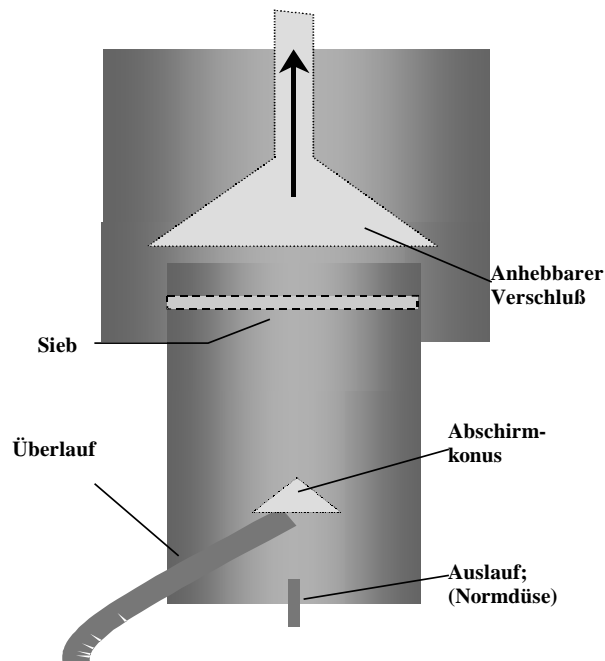


Abbildung 4.1: Schopper-Riegler-Gerät zur Messung des Mahlgrades von Zellstoffen

Gemäß der genormten Vorschrift wurde 1 Liter einer 0,2 %-igen Fasersuspension in die obere Öffnung des Geräts gegeben. Schlagartig wurde der anhebbare Verschluss geöffnet, woraufhin das Wasser der Suspension mehr oder weniger schnell durch das Sieb und das sich bildende Faservlies entweichen konnte. Mit zunehmender Dichte des gebildeten Faservlieses wurde das Wasser stärker zurückgestaut und damit floss weniger durch das Überlaufrohr ab. Das aus dem Überlaufrohr fließende Wasser wurde in einem Messbecher aufgefangen und seine Menge  $z$  in Milliliter abgelesen. Sie steht mit dem SR-Wert in direkter Beziehung:

*Gleichung 4.1: Formel zur Bestimmung des SR-Wertes*

$$SR = \frac{1000 - z}{10}$$

Aufgrund der geometrischen Abmessungen des Geräts ist ein maximaler SR-Wert von 95 (die Suspension entwässerte sehr langsam) und ein minimaler SR-Wert von 5 (es kam zu keiner Bildung eines Faservlieses) möglich.

### 4.2.3 Faserstoff-Fraktionierung

Die Fraktionierung von Zellstoffen im Labor erfolgte mit einem McNett-Gerät. Der vorgeschaltete Haindl-Fraktionator wurde nicht zur Fraktionierung eingesetzt.<sup>[69, 103]</sup>

Mit den gemahlenen bzw. aufgeschlagenen Faserstoffen wurden Suspensionen mit einer Stoffdichte von 1 % angesetzt und 1 Liter in den Haindl-Fraktionator ohne Schlitzplatte gegeben. Durch die Strömung wurde der Faserstoff in die erste McNett-Zelle gespült und dort unter ständigem Rühren und weiterem Wasserzufluss durch das erste grobe Sieb geleitet. Dieser Vorgang wurde dann in den angeschlossenen Zellen wiederholt, wobei der Lochdurchmesser der dort verwendeten Siebe mit jeder Stufe jeweils kleiner wurde. Der Durchlauf nach dem letzten Sieb enthielt nur noch Feinstoff und wurde verworfen. Es wurde mit einer Flussrate von 10 Liter/min für 20 min gearbeitet. Das in den einzelnen Zellen zurückgehaltene Fasermaterial wurde mit Filtern (Schleicher&Schuell 595) in den Abläufen gesammelt, bei 105°C über Nacht getrocknet und gewogen.

#### 4.2.4 Bestimmung der Faserlängenverteilung

Die Bestimmung der Faserlängenverteilung erfolgte mit dem Fiberlab-Gerät von Metso Automation.<sup>[104]</sup> Dazu wurden abhängig vom Faserstoff zwischen 2 und 10 mg otro in deionisiertem Wasser eingeweicht, anschließend mit 200 ml Wasser in einem manuellen Disperger („Auflöser“) bis zur Vereinzelung aller Fasern zerfasert. Diese Faserstoffsuspension wurde in einen Probenbecher gegeben. Die Suspension wurde vom Gerät auf 300 ml mit Wasser aufgefüllt und die Faserlängenverteilung bestimmt. Die Suspension wurde dabei gegebenenfalls automatisch verdünnt, falls mehr als 80 Fasern pro Sekunde durch die Messzelle gepumpt wurden.

Bei der Messung wurde von jeder Faser in der Messzelle ein Bild aufgenommen. Die Bilder wurden dann von der Bildverarbeitungssoftware verarbeitet und man erhielt die gemessene und projizierte Faserlänge, die Faserbreite und die Zellwanddicke sowie die Krümmung, den Querschnittsbereich und den Faservolumenindex.

#### 4.2.5 Bestimmung der Permeabilität

Mit dem Pulmac-Durchlässigkeits-Prüfgerät (Abbildung 4.2) wurde über die Messung der Permeabilität ein indirektes Maß für die spezifische Oberfläche und das spezifische Volumen der Faserstoffe gewonnen.<sup>[105]</sup>

Für die Untersuchungen wurden die feuchten Faserstoffe (5 - 7 g otro) mit deionisiertem Wasser bzw. mit NaCl-Lösung (46 mM) auf 2 Liter verdünnt. Die Zellstoffe wurden 2 min und die Holzstoffe 30 min im Desintegrator aufgeschlagen. Die Suspension mit einer Stoffdichte von 0,3 % wurde unter Wasserstrahlvakuum entgast und vollständig in die Vliesbildungssäule des Pulmac-Geräts überführt.

Durch die Entwässerung bildete sich auf der Siebplatte ein Faservlies. Mit dem Siebkolben, der mit einem 500 g Gewicht belastet wurde, erfuhr das Vlies eine Vorverdichtung und wurde fixiert. Zwischen den Kolbenkragen und der Trägerplatte wurden Distanzstücke eingesetzt und der Kolben mit weiteren 3 kg belastet. Mit entgastem Wasser aus dem Vorratsbehälter wurde die Fasermatte von unten durchströmt, das über den Überlauf abfloss. Abhängig von der Wasserdurchlässigkeit des Vlieses bei einer vorgegebenen Durchflussmenge in Milliliter pro Minute stellte sich ein bestimmter Druck ein. Der Druck wurde am Manometer abgelesen und die Durchflussmenge durch Auswiegen des durch den Überlauf ausgetretenen Wassers erhalten.

---

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche war der Filtrationswiderstand des Fasermaterials bei verschiedenen Stoffkonzentrationen zu messen. Dazu wurde die Fasermatte mit dem Siebkolben weiterverdichtet. Um eine definierte Verdichtung zu erreichen, wurden die längeren gegen kürzere Distanzstücke ersetzt. Die Distanzstücke waren in Größen von 8 bis 34 mm vorhanden, welche die Vliesdicke festlegten.

Abschließend wurde das Trockengewicht des Vlieses bestimmt.

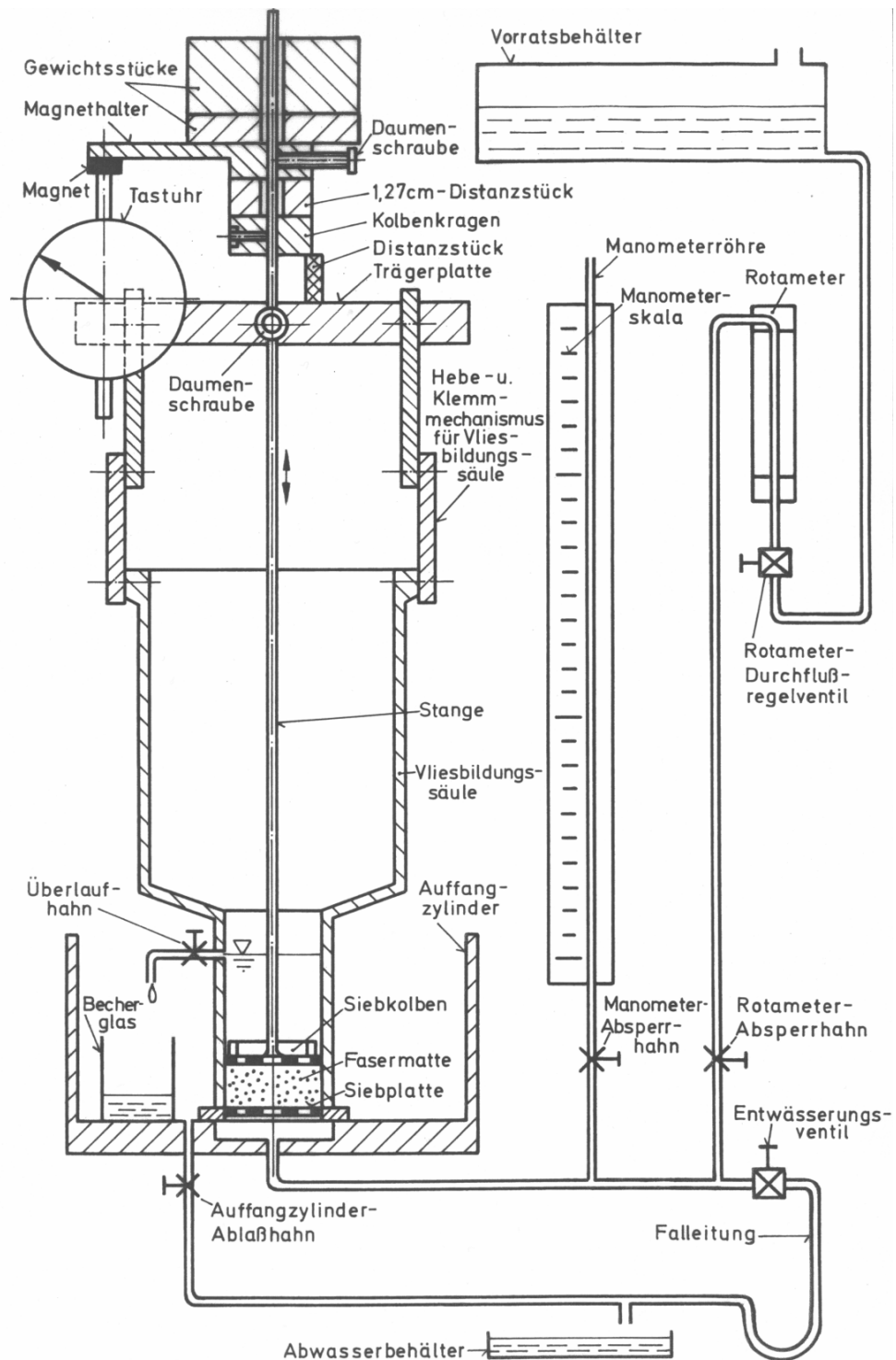


Abbildung 4.2: Schema des Pulmac-Durchlässigkeits-Prüfgeräts<sup>[105]</sup>

#### 4.2.6 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens wurde in Anlehnung an Zellcheming-Merkblatt IV/33/57 und der abgewandelten Methode von Jayme und Krüger mit folgenden Modifikationen durchgeführt.<sup>[106, 107]</sup> Die Faserstoffe wurden wie in Kapitel

4.2.1.1 beschrieben vorbereitet und über einen Büchnertrichter (Filter: Schleicher&Schuell 595) abgesaugt. Es wurden je 2,4 g Probe in 100 g deionisiertem Wasser bzw. Natriumchloridlösung (46 mM) über Nacht eingeweicht. Dieser Faserbrei wurde mit einem Laborrührwerk (CAT RS100 SD) 10 min bei 1800 U/min aufgeschlagen. Bei den Untersuchungen mit Additiven wurde die Rührgeschwindigkeit auf 500 U/min gesenkt und die Suspension weitere 30 s gemischt. Man liess die Proben in Glasfritten (G2) abtropfen und überführte sie in Siebhülsen, wobei diese zu etwa 2/3 gefüllt wurden. In einer Zentrifuge (Sigma 3E1) wurden die Zellstoffe 10 min mit 5100 U/min (3000 g) zentrifugiert. Die noch feuchten Proben wurden aus den Sieben entnommen, rasch gewogen und nach der Trocknung über Nacht bei 105°C nochmals gewogen.

Das Wasserrückhaltevermögen für die Proben errechnete sich nach folgender Gleichung:

*Gleichung 4.2: Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens*

$$WRV = \frac{m_f - m_t}{m_t} \cdot 100 \quad [\%]$$

mit:

$WRV$ : Wasserrückhaltevermögen der Probe [%]

$m_f$ : Masse der feuchten Zellstoffprobe [g]

$m_t$ : Masse der trockenen Zellstoffprobe [g]

#### 4.2.7 Kolorimetrische Bestimmung der sauren Gruppen

Zu einer genau bekannten Menge (ca. 0,5 g Probe) feuchten Zellstoffs der zu untersuchenden Probe gab man genau 50 ml einer Boratpuffer-Lösung, die zuvor aus 1,240 g Borsäure und 21 ml 0,1 N Natronlauge mit deionisiertem Wasser in einem 1000 ml Messkolben angesetzt wurde. Dann wurden der Probe genau 50 ml einer 3 mM wässrigen Methylenblau-Lösung zugesetzt. Eine Stunde lang wurden die verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrmals geschwenkt. Danach zentrifugierte man einen Teil des Inhalts 30 min bei 5100 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen wurden genau 5 ml abpipettiert, 10 ml einer 0,1 N Salzsäure hinzugegeben und in einem 250-ml Messkolben mit deionisiertem Wasser bis zum Eichstrich verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung bestimmte man im UV/VIS-

Spektrometer (Lambda 2 von Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 663 \text{ nm}$ . Die durch die sauren Gruppen adsorbierte Menge an Methylblau errechnete sich aus der Differenz der in der Blindprobe und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge an Methylblau.

Die Menge an sauren Gruppen [mmol/kg] wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

*Gleichung 4.3: Bestimmung der sauren Gruppen*

$$SG = \frac{(E_0 - E_m \cdot x) \cdot 2500}{m \cdot 72,586} \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{kg}} \right]$$

mit:

$SG$  : Gehalt an sauren Gruppen [mmol/kg]

$E_0$  : Extinktion der Blindprobe

$E_m$  : Extinktion des Probenüberstandes

$x$  : Feuchtigkeitskorrekturfaktor,  $x = [(100 + H_2O_{\text{in der Probe}}) \text{ ml}/100 \text{ ml}]$

$m$  : Einwaage o. Faserstoff [g]

Bei den hier untersuchten Faserstoffen fanden sich normalerweise nur Carboxylgruppen als Säurefunktionen, so dass in erster Näherung der Gehalt an gefundenen sauren Gruppen dem Carboxylgruppengehalt gleichgesetzt werden konnte.

#### 4.2.8 Bestimmung der wirksamen Ladung durch Polyelektrolyt-Titration

Eine ca. 0,6 g o. entsprechende Menge Zellstoff wurde auf 0,001 g genau in einen 300-ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Mit einem Dosimaten wurden genau 200 ml deionisiertes Wasser zugegeben und 30 s lang bei 10000 U/min mit dem Ultra-Turrax aufgeschlagen. Mit genau 50 ml deionisiertem Wasser wurde in einem möglichst schlanken Becherglas der Ultra-Turrax nachgespült, und diese 50 ml wurden zu den 200 ml Suspension im 300-ml Erlenmeyerkolben gegeben. Dann wurden der Probe unter Rühren auf dem Magnetrührer genau 30 ml einer 1 mM wässrigen PDADMAC-Lösung mit dem Dosimaten zudosiert. Genauso verfuhr man bei jeder Analyse mit einer Blindprobe (250 ml deionisiertes Wasser und 30 ml PDADMAC-Lösung im Erlenmeyer ohne Probeninhalt). Eine Stunde lang wurden die Proben in den verschlossenen Erlenmeyerkolben gerührt. Danach wurde ein Teil des Inhalts (ca. 80 ml) 30 min lang



bei 4000 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen zentrifugierte. Vom Überstand wurden genau 10 ml in den Teflon-Zylinder des Oberflächenladungsmessgerät PCD 02 der Firma Müttek pipettiert und mit 1 mM NaPES-Lösung bis zum Ladungsneutralitätspunkt titriert. Die maximale Dosiergeschwindigkeit sollte dabei 300  $\mu\text{mol}/\text{min}$  nicht überschreiten. Die Menge an zugänglichen anionischen Gruppen an der Faseroberfläche  $\Delta_{PET}$  in  $[\text{mmol}/\text{kg}]$  lies sich mit folgender Gleichung berechnen:

*Gleichung 4.4: Bestimmung der anionischen Ladung*

$$\Delta_{PET} = \frac{(n_{PDADMAC} - n_{PES} \cdot x) \cdot 28}{m} \left[ \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \right]$$

mit:

$n_{PES}$ : maximal mögliche Menge an NaPES-Ladungen in 10 ml des Überstandes  $((30 \text{ ml} \cdot 1,000 \mu\text{mol}/\text{ml}) / 280 \text{ ml} \cdot 10 \text{ ml} = 1,071 \mu\text{mol})$

$n_{PDADMAC}$ : durch Titration festgestellte, tatsächliche Menge an NaPES-Ladungen in 10 ml des Überstandes

$x$ : Feuchtigkeitskorrekturfaktor,  $x = [(280 + \text{H}_2\text{O}_{\text{in der Probe}}) / 280]$ , kann bei Trockengehalt  $> 70\%$  vernachlässigt, d.h. gleich 1 gesetzt werden.

$m$ : Einwaage otro Faserstoff [g]

Bei der vorliegenden Arbeit wurden vom Überstand eines jeden Zentrifugenröhrchens zwei Titrationsen durchgeführt, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Abgesehen davon wurde von jeder Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die zugängliche kationische Ladung der eingesetzten polymeren Additive wurde durch direkte Titration mit NaPES ermittelt.

#### 4.2.9 Bestimmung des Zetapotenzials

Das Zetapotenzial wurde mit dem SZP 04 der Firma Müttek gemessen. Es handelte sich dabei um ein Gerät zur Bestimmung des Strömungspotenzials.<sup>[108]</sup>

In dieser Arbeit wurden in 500 ml Bechern die Faserstoffsuspensionen, die analog der Prozedur für die Laborblattbildung in Kapitel 4.2.10 bereitet wurden, mit und ohne Füllstoff vermessen. Der Becher wurde unter das Steigrohr gestellt, das Vakuum angeschaltet und die Faserstoffsuspension in das Rohr gesaugt. Nach etwa einer Minute

hatte sich an der Siebelektrode ein Faserpfropfen ausgebildet. Anschließend wurde die Messung gestartet und das Strömungspotenzial, die Leitfähigkeit und die Druckdifferenz ermittelt. Damit konnte unter Verwendung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung das Zetapotenzial berechnet werden:

*Gleichung 4.5: Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung*

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot \chi \cdot U}{\varepsilon \cdot \Delta p} \cdot G$$

mit:

- $\zeta$  : Zetapotenzial [V]
- $\eta$  : Viskosität der Probe [Pa·s]
- $\chi$  : elektrische Leitfähigkeit [S/m]
- $U$  : Strömungspotenzial [V]
- $\varepsilon$  : Dielektrizitätskonstante [F/m]
- $\Delta p$  : Druckdifferenz [Pa]
- $G$  : Gerätefaktor, der sich aus Geometrie der Messzelle ergibt

#### 4.2.10 Herstellung der Prüfblätter

Für die Untersuchung des Retentionsverhaltens der Additive und der papiertechnischen Eigenschaften wurden Laborblätter nach DIN EN ISO 5269-2 hergestellt.<sup>[109]</sup>

Es wurde 1 Liter Faserstoffsuspension, die wie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben vorbereitet wurden, entnommen, mit Füllstoffsuspension für 30 s bei 500 U/min gemischt und danach innerhalb von 15 s die Additive zugegeben.

Abweichend wurden das Nassfestmittel und die Farbstoffe zudosiert. Nach der Füllstoffzugabe wurden Zweidrittel der Nassfestmittelmenge 20 min gerührt und danach das restliche Drittel zugegeben. Die Suspension wurde 5 min mit den Farbstoffen gemischt und dann das Retentionsmittel eingetragen. Die Stoffsuspension wurde in den Blattbildner überführt und das Blatt gebildet. Die Blattbildung erfolgte nur mit Leitungswasser. Abschließend wurden die Laborblätter in einem speziellen Blatttrockner unter Vakuum bei 95°C für 10 min getrocknet und danach über Nacht im Trockenschrank bei 105°C aufbewahrt.

### 4.2.11 Bestimmung der Füllstoffretention

Die Bestimmung der Füllstoffretention erfolgte in Anlehnung an DIN 54370. Dazu wurden die ofentrockenen Laborblätter in Porzellantiegel eingewogen und in den Muffelofen der Firma Nabertherm gestellt. Nach einem Temperaturprogramm wurde das Probenmaterial innerhalb von 2 h vorverascht und dann die Temperatur auf 925°C erhöht.<sup>[110]</sup> Nach 3 h Glühen wurden die Tiegel in einen Exsikkator überführt, abgekühlt und ausgewogen. Der aufgrund des Glühverlustes von Calciumcarbonat bei der Bildung von CaO benötigte Korrekturfaktor  $f_{CaO}$  wurde aus dem gemessenen Glühverlust von Calciumcarbonat berechnet. Man berechnete die Füllstoffretention in Gewichtsprozenten des in dem Blatt eingesetzten Füllstoffes nach folgender Formel:

*Gleichung 4.6: Bestimmung der Füllstoffretention*

$$R_{\text{Füllstoff}} [\%] = \frac{m(\text{Asche}_{\text{gef. Blatt}}) - m(\text{Asche}_{\text{ungef. Blatt}})}{m(\text{CaCO}_3) \cdot f_{CaO}} \cdot 100$$

mit:

$m(\text{Asche}_{\text{gef. Blatt}})$  : Asche nach Verbrennung der gefüllten Blätter [g]

$m(\text{Asche}_{\text{ungef. Blatt}})$  : Asche nach Verbrennung der ungefüllten Blätter [g]

$m(\text{CaCO}_3)$  : Zugabemenge an Calciumcarbonat [g]

$f_{CaO}$  : Korrekturfaktor für den Glühverlust von Calciumcarbonat

### 4.2.12 Papiertechnische Untersuchungen

#### 4.2.12.1 Klimatisierung der Blätter

Bevor an den Laborblättern die eigentlichen papiertechnischen Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden sie zuvor im Einklang mit EN 20187 mindestens 24 h bei einer Temperatur von 23°C und einer Luftfeuchte von 50 % gelagert.<sup>[111]</sup>

#### 4.2.12.2 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse erfolgte nach DIN EN ISO 536. Dazu wurden insgesamt jeweils 3 Blätter mindestens 24 h bei Normklima (23°C, 50 % rel.

Luftfeuchte) gelagert. Die Blätter wurden auf 0,01 mg genau gewogen und die flächenbezogene Masse berechnet:<sup>[112]</sup>

*Gleichung 4.7: Bestimmung der flächenbezogenen Masse*

$$Fg = \frac{m}{A} \cdot 10000$$

mit:

$Fg$  : flächenbezogene Masse [g/m<sup>2</sup>]

$M$  : Masse der Probe [g]

$A$  : Fläche der Probe [cm<sup>2</sup>]

#### 4.2.12.3 Bestimmung der Dicke und der Rohdichte

Zur Bestimmung der Dicke wurden die klimatisierten Laborblätter bzw. Probenblätter in Anlehnung an DIN EN 20534 mit einem Schopper-Dickentester bestimmt.<sup>[113]</sup>

#### 4.2.12.4 Bestimmung der Formation

Die hier verwendete Methode zur Formationsmessung basierte auf der optischen Bildanalyse.<sup>[97]</sup> Bei dieser am Institut für Papierfabrikation der TU Darmstadt entwickelten Methode wurde die Papierprobe auf einen Lichttisch gelegt. In einem konstanten Abstand befand sich eine Kamera und es wurden Einzelbilder im Durchlicht aufgenommen. Dabei wurde die Lampenspannung der Lichtquelle derart geregelt, dass die mittlere transmittierte Lichtintensität unabhängig von der flächenbezogenen Masse der Papiere war. Die Probenfläche betrug 100 mm auf 100 mm. Die Auswertung der Lichtintensitäten der beleuchteten Flächenelemente erfolgte mittels einer Korrelationsanalyse (Co-Occurrence Matrix) und man erhielt den Formationsindex FI nach

*Gleichung 4.8: Definition des Formationsindex*

$$FI = V_k \cdot \sqrt{\text{Cor}}$$

mit:

$V_k$  : Variationskoeffizient

$\text{Cor}$  : Cor-Wert aus der Co-Occurrence Matrix

#### 4.2.12.5 Bestimmung der Luftdurchlässigkeit

Diese Bestimmung erfolgte nach der Bendtsen-Methode mit einem Gerät der Firma Lorentzen und Wettre im Einklang mit DIN 53120.<sup>[91]</sup> Die Luftdurchlässigkeit des Papiers wurde ermittelt, indem man den Luftstrom bestimmte, der bei einem Überdruck von 1,47 kPa eine Fläche von 10 cm<sup>2</sup> durchdrang. Die Messung erfolgte an nach DIN EN 20187 klimatisierten Proben. Es wurden 4 Messungen pro Probe durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet. Die Luftdurchlässigkeit (LD) nach Bendtsen wurde entweder in ml/min bzw. in µm/(Pa·s) angegeben und nach folgender Gleichung bestimmt:

Gleichung 4.9: *Bestimmung der Luftdurchlässigkeit*

$$LD(Bendtsen) = \frac{\dot{V}}{A \cdot \Delta p}$$

mit:

$\dot{V}$  : Luftstrom in ml/min

$A$  : kreisrunde Probenfläche = 10 cm<sup>2</sup>

$\Delta p$  : Überdruck auf die Kreisfläche = 1,47 kPa

#### 4.2.13 Trocknung der Papierproben

Für die Bestimmung der Trocknungskinetik wurden entsprechend der Laborblattbildung die Stoffsuspensionen vorbereitet und die Additive zudosiert. In den Rapid-Köthen-Blattbildner wurde ein Formrahmen für 3 Blattproben mit je einem Durchmesser von 80 mm eingelegt und nach DIN EN ISO 5269-2 das Laborblatt gebildet (Abbildung 4.3). Die Proben wurden auf 90 mm Aluminiumträger überführt. Die siebnassen Proben wurden gewogen und die Dicke bestimmt. Da keine berührungslose Messmethode zur Verfügung stand, wurde ein Dickenmesser DMT für Hygienepapiere der Firma Schröder verwendet. Der Messstempel mit einer Messfläche von 25 cm<sup>2</sup> und einem minimalen Anpressdruck von 0,2 kPa wurde 30 s aufgesetzt und die Dicke ermittelt.

Die Proben wurden mit einer TAPPI-Presse mit 1400 N bzw. 2800 N Anpressdruck für 60 s gepresst.<sup>[90]</sup> Das abgepresste Wasser wurde von einem bzw. drei Löschkartonblättern (Machery&Nagel) aufgenommen. Es wurde wiederum das Gewicht und die Dicke der pressennassen Proben bestimmt.

Über die Probe wurde ein Drahtnetz gespannt, um ein Aufwölben der Probe bei der Trocknung zu verhindern. So präpariert, wurden die Proben mit einer Trockenwaage der Firma Sartorius getrocknet. Alle 6 s wurden die Temperatur und das Gewicht registriert.<sup>[114]</sup> Die getrockneten Proben wurden klimatisiert, die Dicke, die Luftdurchlässigkeit und die Berstfestigkeit gemessen. Anschließend wurde der Aschegehalt der Proben ermittelt.

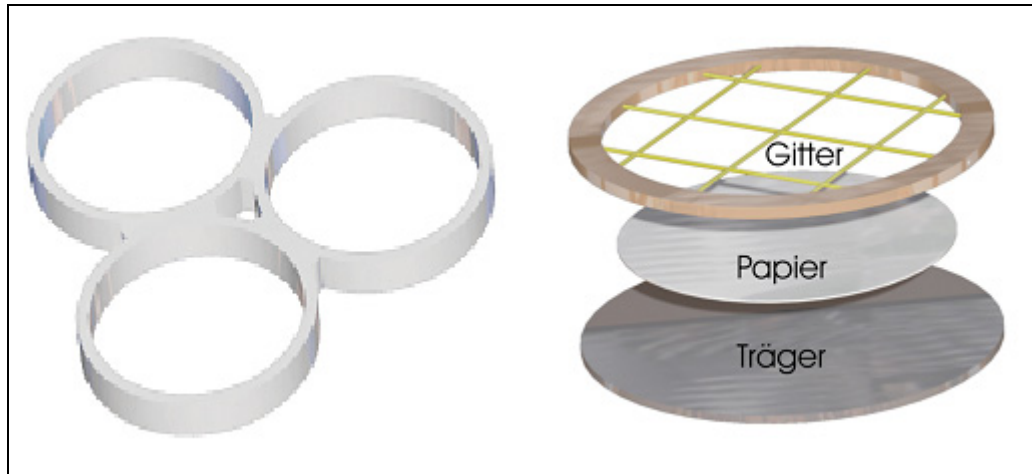


Abbildung 4.3: Formrahmen und Probenträger mit Drahtnetz

Als Referenz für ein nicht schrumpfendes Faservlies wurden Glasfaservorfilter GF 92 der Firma Schleicher & Schuell mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> verwendet. Sie wurden in Wasser gelegt und ohne weitere Vorbehandlung getrocknet.

#### 4.2.14 Bestimmung der Porosität

Für die Bestimmung der Porosität der Papiere und der Faserstoffe wurde das Quecksilberporosimeter Autopore IV der Firma Micromeritics verwendet. Es wurden herkömmliche Laborblätter und gefriergetrocknete Faserstoffe untersucht.

Für die Messung wurden 200 bis 250 mg Papier, das in kleine Stücke zerschnitten wurde, bzw. 20 bis 30 mg Faserstoff in die Probenkammer des Penetrometers eingewogen. Das Penetrometer wurde verschlossen, in die Niederdruckmesskammer eingesetzt und evakuiert. Die Probenkammer und das zuführende Glasrohr wurden mit Quecksilber gefüllt. Anschließend wurde der Druck auf das Quecksilber schrittweise erhöht. Mit zunehmendem Druck wurden dabei Poren mit immer geringerer Größe gefüllt. Das Quecksilber im Zuführungsrohr fungierte zum einen als Reservoir und zum

anderen in Verbindung mit der Metallummantelung als Kondensator. Über die gemessene Kapazität des Kondensators ließ sich die Menge des eingedrungenen Quecksilbers berechnen. Für die Bestimmung der Schüttdichte und der scheinbaren Dichte wird das Schüttvolumen  $V_b$  und das scheinbare Volumen  $V_s$  ermittelt. Mit den folgenden Gleichungen berechnet werden:

*Gleichung 4.10: Bestimmung des Schüttvolumens und der Schüttdichte*

$$V_b = V_{Pen} - V_{Hg} = V_{Pen} - \frac{m_{Pen+p+Hg} - m_p - m_{Hg}}{\rho_{Hg}}$$

$$\rho_b = \frac{m_p}{V_b}$$

*Gleichung 4.11: Bestimmung des scheinbaren Volumens und der scheinbaren Dichte*

$$V_s = V_b - V_{In}$$

$$\rho_s = \frac{m_p}{V_s}$$

mit:

$m_p$ :	Masse der Probe [g]
$m_{Pen}$ :	Masse des Penetrometers [g]
$m_{pen+p+Hg}$ :	Masse des Penetrometers mit Probe nach der Niederdruckanalyse [g]
$V_{Pen}$ :	Volumen der Penetrometers [cm <sup>3</sup> ]
$V_{Hg}$ :	Volumen des Quecksilbers [cm <sup>3</sup> ]
$V_b$ :	Schüttvolumen [cm <sup>3</sup> ]
$V_{In}$ :	Volumen des eingedrungenen Quecksilbers bei der Hochdruckanalyse
$V_s$ :	Scheinbares Volumen [cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{Hg}$ :	Dichte von Quecksilber
$\rho_b$ :	Schüttdichte der Probe
$\rho_s$ :	Scheinbare Dichte der Probe

## 5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die wichtigsten stofflichen und chemischen Faktoren bei der Endtrocknung des Papiers umfassend darzustellen und zu analysieren. Diese dadurch gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu dienen, den Papierstoff so aufzubereiten und Additive gezielt einzusetzen, so dass er auf der Papiermaschine sowohl gut entwässert als auch unter möglichst geringem Energieaufwand zu trocknen ist. Dazu wurden zunächst die zu untersuchenden Faserstoffe umfassend charakterisiert und der Einfluss der Mahlung auf die Stoffkennzahlen, die Faserstoffzusammensetzung, die Fasermorphologie, die für Wasser zugängliche Oberfläche und das Wasserrückhaltevermögen beleuchtet.

Zur Lösung des oben dargestellten Problems wurde eine einfache Labormethode entwickelt, die den Trocknungsverlauf von auf einen bestimmten Feststoffgehalt abgepressten Laborblättern mit Hilfe einer registrierenden Trocknungswaage mit einer hohen Auflösung dokumentiert.

Zur Beurteilung der Trocknungsfähigkeit der Papiere wurden die Trocknungskenngrößen, der 1. und 2. kritische Feuchtepunkt und die Diffusionsbehinderung, die das Netzwerk dem entweichenden Dampf entgegensetzt, herangezogen. So lassen sich die spezifischen Unterschiede im Trocknungsverhalten von reinen Faserstoffvliesen, Modellpapieren mit Füllstoffen sowie Additiven detailliert darstellen. Auf die Kenngrößen der Trocknung haben die variierbaren Einflussgrößen unterschiedliche Wirkung. Gewichtet man diese Kennzahlen im Hinblick auf den resultierenden Energiebedarf bei der Trocknung, kann man sie nach ihrer Wichtigkeit wie folgt einstufen:

1. die 1. kritische Feuchtekonzentration:
2. die Diffusionsbehinderung
3. die 2. kritische Feuchtekonzentration

ad 1) : Die 1. kritische Feuchtekonzentration ist die Menge Wasser, die nicht mehr mechanisch aus dem Faservlies entfernt werden kann.

Dieses immobilisierte Wasser wird hauptsächlich von der Art und Aufbereitung des Faserstoffes beeinflusst. Die Untersuchung zeigte, dass ein mechanisch erzeugter Holzstoff weniger Wasser als chemisch aufgeschlossene Zellstoffe



speichern kann. Die Mahlung steigert durch Fibrillierung der Faseroberfläche und Erzeugung von Feinstoffen die Wasserspeicherkapazität der Faserstoffe.

Die Substitution von Faserstoff durch anorganische Füllstoffe verringert die im Blatt gespeicherte Wassermenge deutlich. Ein Austausch einer bestimmten Menge an Faserstoff gegen Füllstoff erzielt aber keine Reduktion der immobilisierten Wassermenge im gleichen Umfang. Diese Diskrepanz resultiert aus einer Aufweitung des Fasernetzwerks durch die eingelagerten Füllstoffpartikel.

Einige der chemischen Additive, hauptsächlich die geladenen Polymere, bewirken bei optimaler Dosierung eine geringe Abnahme der Wasserspeicherfähigkeit des Papierstoffs durch die Entwässerung und Strukturierung der fasergebundenen Fibrillen und des Feinstoffs. Eine Überdosierung der Additive bewirkt dagegen eine Steigerung des Wasserrückhaltevermögens.

ad 2) : Die Diffusionsbehinderung, die das Netzwerk dem entweichenden Dampf entgegensetzt, führt zu einer Verlängerung der Trocknungszeit. Sie ist abhängig von der Struktur des feuchten Papiers sowie dessen Veränderung durch die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses.

Die Diffusionsbehinderung kann, wie die Untersuchungen gezeigt haben, besonders klein gehalten werden, wenn man die Schrumpfung des Vlieses vermindert. Geeignete Maßnahmen sind der Einsatz von steifen Fasern, die auch selbst wenig schrumpfen, und die Verwendung von Füllstoffen, die als Spacer das Fasernetzwerk aufweiten. Die Wirkung der chemischen Additive auf das Entweichen des Dampfes ist eher gering und beruht hauptsächlich auf der Strukturierung des Faservlieses. Bei inhomogenen Vliesen ist die Diffusionsbehinderung deutlich niedriger als bei homogenen.

ad 3) : Die 2. kritische Feuchtekonzentration stellt das an den Fasern gebundene Wasser dar. Dieses Wasser ist nur mit zusätzlichem Energieaufwand zu entfernen, da die Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxylgruppen der Faser-Oberflächen gebrochen werden müssen.

Die Menge des Wassers wird hauptsächlich von der zugänglichen Oberfläche des Faserstoffs und ihrer chemischen Zusammensetzung bestimmt. Durch die mechanische Aufbereitung wird mehr Oberfläche zugänglich. Saure Gruppen an

der Oberfläche sowie höhere Hemicellulosegehalte begünstigen die Adsorption von Wasser.

Die Füllstoffe liefern keine zusätzliche Oberfläche für gebundenes Wasser, da sie kaum hygroskopisch sind. Eine Verdrängung von Wasser an der Faser-Oberfläche durch angelagerte Füllstoffpartikel konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die Additive können die Menge des gebundenen Wassers verändern. So können Polymere, wie Polyvinylamine oder Polyethylenimin, mit niedrigen bis mittleren Molekulargewicht flach an den Oberflächen adsorbieren und verdrängen durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Amino- und Hydroxylgruppen die dort gebundenen Wassermoleküle. Hochmolekulare Polymere, wie Polyacrylamide, lagern sich in Form von Loops-and-Tails an und bieten dadurch weitere Adsorptionsplätze für Wassermoleküle. Andere hochmolekulare Polymere, wie kationisierte Stärke, können sich relativ flach an der Faseroberfläche anlagern, die Wassermoleküle verdrängen und eine gleichwertige Bindungsoberfläche zur Verfügung stellen.

Im Spannungsfeld von den Anforderungen der Produkteigenschaften und der ökonomischen Produktion des Papiers können aus den gewonnenen Erkenntnissen folgende Vorschläge gemacht werden:

- Die Mahlung der Faserstoffe, die die Festigkeitseigenschaften des fertigen Papiers bestimmt, sollte so abgestimmt werden, dass der Feinstoffanteil im Papierstoff so klein wie möglich gehalten wird.
- Die Substitution von Faserstoff durch Füllstoff wird in der Produktion schon praktiziert. Die treibende Kraft zu höheren Füllstoffgehalten im Papier sind einerseits die Rohstoffkosten (Zellstoff 500 – 700 €/t, Füllstoff 40 – 80 €/t) und andererseits die Verbesserung der optischen Eigenschaften. Die Höhe des Füllstoffanteils ist aber durch geforderte Mindestfestigkeitswerte des Papiers limitiert, da die Füllstoffpartikel durch ihre Spacerwirkung die Faser-Faser-Bindungen stören.
- Den größten Effekt zeigen chemische Additive in der Nasspartie der Papiermaschine. Im Hinblick auf eine bessere Trocknung sind sie so zu verwenden, dass sie in erster Linie die Menge an immobilisiertem Wasser in den Papierstoffen herabsetzen. Die Verringerung der adsorbierten Wassermenge ist

---

eher von untergeordneten Bedeutung für die Endtrocknung. Da eine Änderung des Chemikalieneinsatzes aber an einer Papiermaschine vergleichsweise einfach ist, könnte so eine merklliche Verbesserung des Trocknungsverhaltens mit geringem Aufwand realisiert werden.

## 6 Literatur

1. Götttsching, L.; Katz, C.: *Papier Lexikon*. 1999, Dt. Betriebswirte-Verlag, Gernsbach.
2. Sundholm, P.: *Mill operations in production of main paper and board grades*, in *Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 12-53.
3. Schneidersöhne Online-Papierlexikon,  
<http://www.schneidersoehne.de/papier/lexikon/index.html>
4. Kuhasalo, A.; Niskanen, J.; Paltakari, J.; Karlsson, M.: *Introduction to paper drying and principles and structure of a dryer section*, in *Papermaking Part 2, Drying*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 16-54.
5. Heikkilä, P.; Paltakari, J.: *Fundamentals of paper drying*, in *Papermaking Part 2, Drying*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 54-83.
6. Sundqvist, H.; Kiiskinen, H.: *Air Impingement drying*, in *Papermaking Part 2, Drying*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 126-144.
7. Talja, R.; Kiiskinen, H.: *Alternative drying methods*, in *Papermaking Part 2, Drying*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 208-232.
8. Grassmann, P.; Widmer, F.: *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 2 ed. 1974, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
9. Volk, W.: *Grundlagen der Papiertrocknung*, Wochenblatt für Papierfabrikation, **102** (1974), Nr. 1, 13-24.
10. Stamm, A.J.: *Surface properties of cellulosic materials*, in *Wood Chemistry*, Wise, L.E.; Jahn, E.C., Editors. 1952: New York. 691-808.
11. Rees, W.H.: *Journal of Textile Industry*, **39** (1948), T351ff.
12. Hermans, P.H.: *Physics and chemistry of cellulose fibers*. 1949, Elsevier, New York.
13. Wahba, M.: *Journal of Physical and Colloidal Chemistry*, **54** (1950), 1154 ff.
14. Ojala, J.: *Studies on infrared drying of paper, use of integrating spheres in FTIR-measurements, and heat and mass transfer inside paper*, Dissertation, University of Technology Helsinki, 1993
15. Paltakari, J.: *Internal and external factors affecting the paper drying process*, Dissertation, University of Technology Helsinki, 2000
16. Götttsching, L.; Rhodius, D.: *Der Trocknungsverlauf von Papier und Pappe in Abhängigkeit von trocknungstechnischen und papiertechnologischen Parametern. Teil 3: Über die Lage des kritischen Feuchtegehalts*, *Das Papier*, **32** (1978), Nr. 6, 234-242.
17. Scallan, A.M.; Carles, J.E.: *The determination of amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy*, *Journal of applied polymer science*, **17** (1973), 1855-1865.
18. Stone, J.E.; Scallan, A.M.: *A structural model for the cell wall of waterswollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules*, *Cellulose Chemistry and Technology*, (1968), Nr. 2, 343-358.
19. Champetier, G.: *Fixation of water by cellulose*, *Ann. Chim.*, **20** (1933), Nr. 5, 763 ff.

20. Koblitz, W.; Kiessig, H.: *Der Anteil an Adsorptionswasser bei der Quellung von Cellulosefasern*, Das Papier, **14** (1960), Nr. 5, 179-185.
21. Geiger, E.; Nobst, H.: *Über das Hydratwasser von in Salzlösungen gequollenen Cellulosen*, Helvetica Chim. Acta, **44** (1961), 1724 ff.
22. Barkas, W.W.: *Wood-water relationship: Molecular sorption and capillar retention of water by sitka spruce wood*, Proc. Phys. Soc., **48** (1936), Nr. 1.
23. Lindenberg, A.B.; Bien, D.-V.: *Constancy of extrapolated amount of non-solvent water in cellulose, immersed in different salt solutions of varying concentrations*, Nature, **200** (1963), 358-359.
24. Froix, M.F.; Nelson, R.A.: *The interaction of water with cellulose from NMR relaxation time*, Macromolecules, **8** (1975), Nr. 6, 726-730.
25. Froix, M.F.; Goedde, A.O.: *The effect of temperature on the cellulose/water interaction from NMR relaxation times*, Macromolecules, **9** (1976), Nr. 3, 428-430.
26. Häggkvist, M.; Li, T.-Q.; Ödberg, L.: *Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by  $^1\text{H}$  and  $^2\text{H}$  NMR relaxation*, Cellulose, **5** (1998), 33-49.
27. Capitani, D.; Emanuele, M.C.; Bella, J.; Serge, A.L.; Attanasio, D.; Focher, B.; Carpretti, G.:  *$^1\text{H}$  NMR relaxation study of cellulose and water interaction in paper*, Tappi Journal, **82** (1999), Nr. 9, 117-124.
28. Henry, F.; Brandt, A.C.; Noé, P.: *Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gemahlenen Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie*, Das Papier, **42** (1988), Nr. 9, 499-510.
29. Magne, F.C.; Skau, E.L.: *Textile Res. J. 22 (1952), -. Nonfreezing water and non freezing benzene capacities of cottons and modified cottons*, Textile Research Journal, **22** (1952), 748-756.
30. Maloney, T.C.; Paulapuro, H.: *Hydration and swelling of pulp fibers measured with differential scanning calorimetry*, Nordic Pulp&Paper Research Journal, **13** (1998), Nr. 1, 31-36.
31. Robertson, A.A.: *Investigation of cellulose-water relationship by the pressure plate methode*, Tappi Journal, **48** (1965), Nr. 10, 568-573.
32. Ayer, J.E.: *Determination of primary adsorbed water in cotton fibers by drying techniques*, Journal of Polymer Science, **21** (1956), 455-462.
33. Lauer, K.: *An analysis of drying curves of cellulose fibers*, Tappi Journal, **44** (1961), Nr. 2, 122-127.
34. Chu, J.C.; Kuo, W.L.: *The kinetics of normal-through drying of paper*, Tappi Journal, **50** (1967), Nr. 8, 405-415.
35. Götsching, L.; Rhodius, D.: *Der Trocknungsverlauf von Papier und Pappe in Abhängigkeit von trocknungstechnischen und papiertechnologischen Parametern, Teil I*, Das Papier, **31** (1977), Nr. 10, 419-427.
36. Daruwalla, E.H.; Shet, R.T.: *Studies in the kinetics of removal of water from cellulosic fibers*, Journal of Polymer Science, **2** (1964), 943-955.
37. Dreshfield, A.C.; Han, S.T.: *The drying of paper*, Tappi Journal, **39** (1956), Nr. 7, 449-455.
38. Montgomery, A.E.: *Variation of drying rates of individual driers through drier section*, Tappi Journal, **37** (1954), Nr. 1, 1-13.
39. Lee, P.F.; Jones, G.T.: *Modelling heat and mass transfer within a moist sheet of paper or board*, Tappi Journal, **64** (1981), Nr. 12, 39-44.
40. Kirk, L.A.: *Fundamentals of paper drying*, Paper Technology, **12** (1971), Nr. 5, 367-372.

41. Han, S.T.; Ulmanen, T.: *Heat transfer in hot surface drying of paper*, Tappi Journal, **41** (1958), Nr. 4, 186-189.
42. Hasted, J.B.: *Aqueous dielectrics*. 1973, Chapman and Hall, London.
43. Weise, U.; Maloney, T.; Paulapuro, H.: *Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibers*, Cellulose, **3** (1996), Nr. 3, 189-202.
44. Grimwood, K.: *Towards a better understanding of dryer sections*, Pulp and Paper Magazine of Canada, **12** (1969), T191-T197.
45. Hirsch, R.: *Untersuchungen über die Papiertrocknung mit Hochleistungshauben*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1970
46. Holik, H.; Pinter, R.: *Möglichkeiten zur Einsparung von Energie und spezifischen Herstellkosten bei der Tissue-Erzeugung*, Das Papier, **34** (1980), Nr. 7, 285-292.
47. Pinter, R.; Gabl, H.; Stark, H.: *Untersuchung der Trocknung einseitig glatter Papier bei hohen Trocknungsleistungen*, Wochenblatt für Papierfabrikation, **116** (1988), Nr. 18, 765-770.
48. Nanko, H.; Oshawa, J.: *Mechanism of fibre bond formation*, in *Fundamentals of Papermaking*. 1989: Cambridge, England. 783-830.
49. Krisher, O.; Kast, A.: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. 1963, Springer, Berlin.
50. Alén, R.: *Structure and chemical composition of wood*, in *Papermaking Part 2, Drying*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 12-57.
51. Sjöström, E.: *Wood Chemistry, Fundamentals and applications*. 1981, Academic Press, New York.
52. Frey-Wyssling, A.; Mühlethaler, K.: *Die Elementarfibrillen der Cellulose*, Die Makromolekulare Chemie, **62** (1963), 25-30.
53. Hearle, J.W.S.: *Fiber structure*, ed. Hearle, J.W.S.; Peters, R.H. 1963, Butterworth, London.
54. Fengel, D.; Wegener, G.: *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1984, Walter de Gruyter Verlag, Berlin - New York. 613.
55. Goring, D.A.I.; Kerr, A.J.: *The ultrastructural arrangement of the wood cell wall*, Cellulose Chemistry and Technology, **9** (1975), 563-573.
56. Fengel, D.: *Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides*, Tappi Journal, **53** (1970), Nr. 3, 497-503.
57. Page, D.H.: *The beating of chemical pulps - The action and the effects*, in *Fundamentals of Papermaking*, Baker, C.F.; Punton, V.W., Editors. 1989, Cambridge: England. 1-39.
58. Page, D.H.; De Grâce, J.H.: *The delamination of fiber walls by beating and refining*, Tappi Journal, **50** (1967), Nr. 10, 489-495.
59. Retulainen, E.; Niskanen, K.; Nilsen, N.: *Fibers and bonds*, in *Paper Physics*, Karlsson, M., Editor. 2000, Fapet Oy in Cooperation with FPEA & TAPPI: Helsinki. 55-83.
60. Blechschmidt, J.; Strunz, A.-M.: *Empfehlungen zur simulierenden Labormahlung von Papierfaserstoffen*, in *4. PTS-Symposium Papierfaserstofftechnik*. 1997. München.
61. Blechschmidt, J.; Strunz, A.-M.: *Materialoptimierung durch Mahlung*, Wochenblatt für Papierfabrikation, **128** (2000), Nr. 3, 135-138.
62. Blechschmidt, J.; Strunz, A.-M.; Baumgarten, H.L.: *Vergleichende Untersuchungen zum Mahlungsverhalten von ECF- und TCF-gebleichten Zellstoffen*, Das Papier, **50** (1996), Nr. 6, 310-319.

63. Lindström, T.; Carlsson, G.: *The effect of chemical environment on fiber swelling*, Svensk Papperstidning, **85** (1982), Nr. 3, R14-R20.
64. Lindström, T.; Carlsson, G.: *The effect of carboxylgroups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers*, Svensk Papperstidning, **85** (1982), R146-R151.
65. Goring, D.A.I.: *The structure of water in relation to the properties of wood*, Pulp and Paper Magazine of Canada, **67** (1966), Nr. 12, T519-T524.
66. LeThi, P.-C.: *Untersuchungen zur Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung in Zellstofffasern*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1986
67. Nelson, R.A.: *The determination of moisture transitions in cellulosic materials using differential scanning calorimetry*, Journal of Applied Polymer Science, **21** (1977), 645-654.
68. Krause, T.; LeThi, P.-C.: *Faserstruktur, Wasserbindung, Trocknung*, Das Papier, **39** (1985), Nr. 10A, V24-V32.
69. Zellcheming-Merkblatt V/1.4/86: *Gleichzeitige Bestimmung des Gehaltes an Splittern und Faserfraktionen*, 1986
70. Tasman, J.E.: *The fiber length of Bauer-McNett screen fractions*, Tappi Journal, **55** (1972), Nr. 1, 136-138.
71. Heinemann, S.: *Bestimmung von Faserlänge und Faserform mit dem FQA Faseranalysator*, Wochenblatt für Papierfabrikation, **127** (1999), Nr. 11/12, 797 - 807.
72. Erhard, K.; Fiedler, M.; Pirger, M.: *Der Einfluss der spezifischen Oberfläche von Faserstoffen auf die Wirkungsweise chemischer Additive und auf wesentliche Papiereigenschaften*. 2003, PTS: Heidenau. 1-29.
73. Elstner, H.: *Untersuchungen zum Einfluss des Recycling auf die Struktur von Papierfasern und deren Wechselwirkung mit kationischen Polyelektrolyten*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1992
74. Ingmanson, W.L.: *An investigation of mechanism of water removal from pulp slurries*, Tappi Journal, **35** (1952), Nr. 10, 439-448.
75. Ingmanson, W.L.; Whitney, R.P.: *The filtration resistance of pulp slurries*, Tappi Journal, **37** (1954), Nr. 11, 523-534.
76. Brecht, W.; Schanz, D.: *Versuch zur Kennzeichnung von Holzschliff-Feinstoffen durch Ermittlung ihrer spezifischen Oberfläche*, Wochenblatt für Papierfabrikation, **85** (1957), Nr. 23, 891-898.
77. Robertson, A.A.; Mason, S.G.: *Specific surface of cellulose fibers by the liquid permeability method*, Pulp and Paper Magazine of Canada, **50** (1949), Nr. 13, 103-110.
78. Marton, R.; Robie, J.D.: *Characterisation of mechanical pulps by a settling technique*, Tappi Journal, **52** (1969), Nr. 12, 2400-2406.
79. Thode, E.F.: *Revision of the dye adsorption technique for the estimation of external specific surface*, Tappi Journal, **42** (1952), Nr. 1, 20-23.
80. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.J.: *The adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of American Chemical Soc., **60** (1938), 309.
81. Haselton, W.R.: *Gas adsorption by wood, pulp and paper. Part I: The low-temperature adsorption of nitrogen, butane and carbon dioxide by sprucewood and its components*, Tappi Journal, **37** (1954), Nr. 9, 404-412.
82. Tappi Test Method T226 cm-82: *TAPPI: Specific external surface of pulp*, 1982
83. Wood, J.R.; Karnis, A.: *Determination of specific surface area of mechanical pulp fines from turbidity measurements*, Paperi ja Puu, **78** (1996), Nr. 4, 181-186.

84. Shimizu, H.; Usuda, M.; Kadyo, T.: *Evaluation of fibrillation of paper making fibers in suspension by optical methods*, Japan TAPPI Journal, **35** (1981), Nr. 7, 609-615.
85. Weil, R.; Weiß, M.: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Zellstofffasern mit unterschiedlicher Vorgeschichte durch die Permeabilitätsmethode*, Studienarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1988
86. Davidson, G.F.: *The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycelluloses. Part II: The absorption of methylene blue*, Journal of Textile Institute, **39** (1948), T65-T86.
87. Brown, J.C.J.: *Determination of the exposed specific surface of pulp fibers from air permeability measurements*, Tappi Journal, **33** (1950), Nr. 3, 130-137.
88. Philipp, B.; Rehder, W.; Lang, H.: *Zur Carboxylbestimmung in Chemiezellstoffen*, Das Papier, **19** (1965), Nr. 1, 1-9.
89. Ott, T.: *Untersuchungen zur heterogenen Kationisierung von Cellulosefasern sowie zu deren Charakterisierung und Anwendung*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1997
90. Tappi Test Method T 205 sp-95: *TAPPI: Forming handsheets for physical tests of pulp*, 1995
91. DIN 53120-1: *Bestimmung der Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen*, 1998
92. Nanko, H.; Wu, J.: *Mechanisms of paper shrinkage during drying*, in *International Paper Physics Conference*. 1995. Niagara-on-the-Lake: CPPA.
93. Weise, U.; Paulapuro, H.: *Der Zusammenhang zwischen Faserschrumpfung und Verhornung*, Das Papier, **50** (1996), Nr. 6, 328-333.
94. Jasmund, K.; Lagaly, G.: *Tonminerale und Tone*. 1993, Steinkopff Verlag, Darmstadt. 490.
95. Lückert, O.: *Pigment + Füllstoff (Tabellen)*. 1984.
96. Baumann, W.; Herberg-Liedtke, B.: *Papierchemikalien*. 1993, Springer-Verlag, Berlin.
97. Praast, H.: *Deterministische und stochastische Papierstrukturen - ihre bildanalytische Quantifizierung*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1990
98. Müller, P.: *Untersuchungen zur Wechselwirkung von Mikropartikelsystemen mit Faserstoffsuspensionen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2001
99. ISO 2470: *Papier, Pappe und Halbstoff - Messung des spektralen Reflexionsfaktors (ISO-Weißgrad)*, 1999
100. DIN EN 25264-3: *Labormahlung - Teil 3: Jokro-Mühle-Verfahren*, 1994
101. DIN EN ISO 5263: *Halbstoffe - Naßaufschlagen im Laboratorium*, 1997
102. DIN EN ISO 5267-1: *Faserstoffe - Bestimmung des Entwässerungsverhaltens - Teil 1: Schopper-Riegler-Verfahren*, 2000
103. Breunig, A.: *Die Splittergehaltbestimmung von Holzstoffen*, Das Papier, **32** (1978), Nr. 11/12, 417-425.
104. MetsoAutomation: *Dokumentation Fiberlab*. 2001.
105. Pulmac-Instruments: *Dokumentation Permeabilitätsprüfgerät*. 1968: Montreal.
106. Zellcheming-Merkblatt IV/33/57: *Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens von Zellstoffen*, 1957
107. Jayme, G.; Ghoneim, A.F.; Krüger, H.: *Verbesserte Messung des Wasserrückhaltevermögens hochgemahlener Zellstoffe*, Das Papier, **12** (1958), Nr. 5/6, 90-92.
108. Müttek: *Dokumentation SZP04 Zetapotentialmessgerät*. 2000.
109. DIN EN ISO 5269-2: *Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren*, 2000



110. DIN 54370: *Bestimmung des Glührückstandes*, 1999
111. DIN EN 20187: *Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung*, 1993
112. DIN EN ISO 536: *Bestimmung der flächenbezogenen Masse*, 1996
113. DIN EN 20534: *Bestimmung der Dicke, der Blattdicke im Stapel und der scheinbaren Dichte*, 1993
114. *Moisture Connect*, Sartorius AG: Göttingen.